ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 JUILLET 1903,

PRÉSIDÉE PAR M. MASCART.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés d'un siliciure de ruthénium* (1). Note de MM. **Henri Moissan** et **Wilhem Manchot**.

« Lorsque l'on chauffe au four électrique un mélange, de $1^g,5$ de ruthénium en poudre et de 7^g de silicium cristallisé, placé dans une nacelle de charbon au milieu d'un tube de même substance, on obtient rapidement la fusion du mélange, puis la combinaison se produit; elle est accusée par un rapide dégagement de vapeur, enfin le liquide redevient tranquille et, à ce moment, on arrête l'expérience. Cette dernière ne demande pas plus de 2 à 3 minutes avec un courant de 600^{amp} sous 120^{volts}. Au moment de la combinaison, une certaine quantité de métal a été volatilisée sous forme de vapeur brune. Il est important que le courant du four électrique soit très constant; sans quoi, les résultats ne sont pas comparables. Cette expérience a été répétée plusieurs fois dans un creuset de charbon et a toujours donné les mêmes résultats.

» On obtient, dans ces conditions, un culot métallique bien fondu et qui présente toujours le même aspect lorsque l'on fait varier le poids du silicium du simple au double. Cette substance est concassée, réduite en poudre, puis traitée par une lessive de soude au bain-marie et, ensuite, par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique. Il reste, après ces traitements, des cristaux blancs, brillants, mélangés à des quantités va-

---

(1) Nous avons poursuivi ces recherches au moyen d'un bel échantillon de ruthénium métallique qui nous a été remis par M. Mathey, de Londres. Nous tenons à adresser à ce grand industriel tous nos remerciements.

riables de carborundum que l'on peut séparer, grâce à leur différence de densité, au moyen de l'iodure de méthylène.

» Le même composé peut être obtenu dans un état de pureté plus grand, en chauffant au four électrique, dans un creuset de charbon, un mélange de $1^g,5$ de ruthénium, 15^g de silicium et 5^g de cuivre. La réaction se produit alors avec plus de régularité à la température d'ébullition du siliciure de cuivre et, après le même traitement que précédemment, on obtient un siliciure de ruthénium très bien cristallisé, exempt de siliciure de carbone et répondant à la formule RuSi. Le rendement est d'environ 80 pour 100 du poids du ruthénium mis en expérience [1].

» *Propriétés physiques.* — Les cristaux que l'on prépare ainsi se présentent en prismes terminés par des pyramides, ou sous forme de dendrites à arêtes bien arrêtées. Ces cristaux très brillants possèdent une couleur blanche et un aspect métallique. Dans certaines préparations, nous avions obtenu une substance de couleur plus foncée, mais cela tenait à une oxydation superficielle. Ces derniers cristaux reprennent tout leur éclat dès qu'on les maintient quelques instants au contact de fluorhydrate de fluorure de potassium fondu.

» Leur densité est de 5,40 à la température de + 4°. L'action du silicium sur le ruthénium fournit donc un siliciure formé avec augmentation de volume. Ce siliciure de ruthénium est très dur. Il raye avec facilité le cristal de roche, la topaze et le rubis. Sa poussière est sans action sur une surface bien polie de diamant. Il est volatil au four électrique.

» *Propriétés chimiques.* — Ce siliciure de ruthénium est un composé très stable. Cependant le fluor l'attaque à froid en produisant une vive incandescence. Le chlore l'attaque lentement et incomplètement vers 500°. Mais au rouge, la combinaison se produit avec un dégagement de chaleur notable. Même à plus haute température, l'attaque n'est pas complète.

» Les vapeurs de brome et d'iode réagissent lentement sur ce siliciure en poudre, à une température de 600°. La réaction est, en tous points, comparable à celle du chlore.

» Brusquement chauffé, le siliciure de ruthénium brûle dans l'oxygène avec une belle incandescence. Du reste, les oxydants, tels que le chlorate

---

(1) Lorsque l'on emploie dans cette préparation une quantité de cuivre plus grande, il se forme un autre siliciure moins riche en silicium qui, légèrement chauffé, prend feu dans un courant de chlore.

de potassium en fusion, l'attaquent d'une façon progressive, mais sans incandescence. On perçoit en même temps l'odeur du peroxyde de ruthénium RuO^4. De même le bichromate de potassium en fusion l'attaque lentement.

» La vapeur de soufre au rouge sombre décompose ce siliciure; à la même température il est lentement attaqué par le sodium et le magnésium en fusion.

» Le siliciure de ruthénium n'est pas attaqué par tous les acides à leur température d'ébullition, et le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique, qui ne fournit aucune action à froid, ne réagit à chaud qu'avec une extrême lenteur.

» La potasse et le carbonate de potassium fondus attaquent plus difficilement le siliciure que le métal. Il en est de même pour le mélange de ces composés avec l'azotate de potassium. Par contre, un mélange de bisulfate et d'azotate de potassium attaque lentement ce siliciure, avec production de perruthénate.

» On sait avec quelle facilité l'hypochlorite de potassium attaque le ruthénium. Cette solution n'exerce aucune action sur le siliciure. Cette stabilité du siliciure de ruthénium, soit en présence des hypochlorites alcalins, soit en présence d'un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique, démontre bien que notre nouveau composé ne renferme ni métal ni silicium libre.

» *Analyse*. — Ce dosage est assez délicat. Pour attaquer le siliciure de ruthénium, nous avons employé un artifice indiqué par Joly dans ses belles recherches sur les composés de ce métal (1). Nous avons fait agir sur un poids déterminé de siliciure un mélange, bien exempt d'oxygène, de chlore sec en excès et d'oxyde de carbone. Il faut avoir soin de faire cette attaque au-dessous du rouge naissant pour que le chlorure anhydre sublimé ne soit pas trop difficile à détacher du verre. Le chlorure de silicium produit dans cette réaction est recueilli, transformé en silice et, du poids de cette dernière, il est facile de déduire le poids de silicium du composé. Le mélange formé de chlorure de ruthénium et du résidu de siliciure non attaqué (résidu très faible lorsque l'attaque a été assez longue) est chauffé dans un courant d'hydrogène pour réduire le chlorure à l'état de métal,

(1) A. Joly, *Action du chlore sur le ruthénium* (*Comptes rendus*, t. CXIV, 1892, p. 191).

puis pesé après refroidissement dans une atmosphère d'acide carbonique. On reprend ensuite par une solution d'hypochlorite à chaud, qui dissout le ruthénium et laisse le résidu de siliciure. La différence entre les deux pesées donne le poids de ruthénium.

» Dans la plupart de nos analyses, en partant de 0,2 de siliciure, l'attaque était complète après $1^h 30^m$. Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	4.	Théorie pour RuSi.
Ruthénium.....	77,94	77,65	»	77,98	78,17
Silicium.......	»	20,17	22,10	21,03	21,83

» *Conclusions.* — En résumé, à la température de fusion du ruthénium, ce métal se combine avec facilité au silicium pour donner un siliciure de formule RuSi de densité 5,40, parfaitement cristallisé, possédant une grande dureté et très stable en présence de la plupart des réactifs. »

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Arsenic dans les eaux de mer, dans le sel gemme, le sel de cuisine, les eaux minérales, etc. Son dosage dans quelques réactifs usuels.* Note de M. **Armand Gautier**.

« On savait depuis longtemps que les eaux de mer contiennent une faible proportion d'arsenic; je viens de m'assurer qu'à la façon du phosphore il y est en partie dissous, en partie organisé et contenu dans les constituants du plankton, tout particulièrement dans les algues microscopiques où il accompagne l'iode (¹). Mais jusqu'ici la difficulté de recueillir la totalité de traces d'arsenic en présence des masses de chlorures de l'eau de mer a rendu impossible pour ces eaux toute détermination exacte, même en bloc, de cet important élément.

» La méthode que j'ai décrite (*voir* p. 158) m'a permis, au contraire, de doser facilement l'arsenic dans les eaux de mer, le sel marin, le sel gemme, les eaux minérales. Dans le but de poursuivre utilement mes recherches sur l'arsenic physiologique normal, je l'ai dosé de même dans l'eau distillée et dans les réactifs généralement utilisés dans ce cas.

» A. *Eau de mer; sources salées.* — Dans l'eau de mer de l'Atlantique

(¹) *Comptes rendus,* t. CXXXV, p. 833.

(côtes de Bretagne), j'ai essayé de doser l'arsenic sous ses trois formes : *minéral, organique* et *organisé*.

» L'eau filtrée sur biscuit de Sèvres a été additionnée, par litre, de 10 cent. cubes de solution de sulfate ferrique pur d'arsenic (¹), portée alors à l'ébullition, saturée d'ammoniaque et filtrée. L'arsenic minéral a été dosé en recueillant le précipité ferrique, le dissolvant dans l'acide sulfurique étendu et versant *directement* dans l'appareil de Marsh, comme il est dit (p. 161) ; on dose ainsi l'arsenic minéral. La liqueur où s'était produit ce précipité a été additionnée, après filtration, de 30^{cm^3} d'acide nitrique pur et distillée à sec au bain de sable dans une cornue de verre vert (²), munie d'un récipient suivi d'un réfrigérant et d'un tube terminal de Will et Warentrapp garni de solution de potasse pure et chaude, le tout assemblé par rodages à l'émeri. Les vapeurs acides non condensées et le chlore s'échappaient bulle à bulle à travers une solution de potasse pure (³), destinée à recueillir et détruire les vapeurs de chlorure d'arsenic qui pouvaient se produire. Après dessiccation complète et légère calcination du résidu sec de la cornue, la liqueur acide distillée et la solution alcaline des tubes de W. et W., furent mélangées, neutralisées, additionnées de 10^{cm^3} de solution ferrique, portées à l'ébullition, etc. On précipite et dose ainsi l'arsenic organique.

» Toutes corrections faites des faibles traces d'arsenic introduites par le réactif, cette expérience a donné :

		Pour 1 litre.
A. *Eau de mer puisée à* 30^{km} *des côtes de Bretagne et à* 5^{m} *de profondeur.*	*Arsenic minéral...*	$0^{mg},009$
	Arsenic organique.	$0^{mg},0008$ (environ)
	Arsenic organisé...	Indosable en 1 litre
B. Même eau de mer................	*Arsenic total......*	$0^{mg},010$

» Les déterminations suivantes sont aussi intéressantes, parce qu'elles ont été faites sur l'eau de l'Atlantique puisée au voisinage des Açores, et *sur la même verticale, mais à différentes profondeurs*. Elles avaient été

(¹) Cette solution ferrique contenait 30^{g} de Fe^2O^3 au litre.

(²) On s'était assuré que dans ces conditions le verre ne cédait pas à l'acide une quantité sensible d'arsenic.

(³) Elle contenait $0^{mg},0044$ de As pour 100 et $0^{mg},0004$ pour la quantité employée.

recueillies, avec toutes les précautions convenues d'avance, par les soins et sous les yeux de son Altesse le Prince de Monaco que je ne saurais trop remercier :

Voir p. 374

Eau de l'Atlantique (Açores).

Sondages.	Profondeur.	As par litre.
		mg
S. 1394...............	10^m	0,025
Id.	1335	0,010
S. 1427 ($t = 2°,7$).....	5943 (à 6^m ou 8^m du fond)	0,080

» Il semble donc que dans les parages volcaniques l'arsenic abonde surtout dans les grands fonds. Nous verrons, en effet, tout à l'heure, que les émanations venues des profondeurs terrestres entraînent avec elles des vapeurs de chlorure de sodium très arsénical. A sa surface, l'eau de la mer s'enrichit moyennement en arsenic grâce peut-être à la fois au plankton qui la peuple et à l'évaporation.

» *Les eaux des sources salées* sont toutes, on le sait, plus ou moins arsénicales, particulièrement les eaux ferrugineuses et les chlorurées sodiques. Ma nouvelle méthode permet d'y doser l'arsenic avec grande précision et rapidité. Le chlorure de sodium n'empêche en rien l'entraînement de l'arsenic par le sel ferrique qui s'insolubilise à chaud. J'en donnerai comme exemple le dosage que j'en ai fait dans l'eau salée de Misserey, près Besançon, eau provenant d'infiltrations naturelles passant sur une couche salifère de 54^m d'épaisseur placée à 175^m de profondeur. Cette eau est presque saturée de sel dont elle contient 326^g par litre. Elle a donné :

Arsenic par litre $0^{mg},010$.

» C'est la richesse en arsenic des eaux de mer de surface à l'entrée de la Manche ([1]).

» B. *Sel marin, sel gemme.* — Il m'a paru probable que le sel marin issu des eaux de mer arsénicales devait contenir une proportion sensible de cet élément. C'est ce que confirment les analyses suivantes :

([1]) J'ai des raisons de penser que l'arsenic et l'iode varient beaucoup dans les eaux de mer même prises sur un même point, et suivant des conditions qui nous échappent encore et n'ont pas de relation sensible avec les saisons.

	Origine.		Arsenic pour 100g de sel.
			mg
Sel blanc fin	Côtes de Bretagne		0,003
Sel blanc fin	Sables d'Olonne		0,001
Sel gris de cuisine.	Sables d'Olonne, sur l'Atlantique.	*Partie soluble* 0mg,035 *Partie insoluble* 0mg,010	0,045
Sel dit *anglais* (1).	(Acheté chez Potin à Paris)		0,015

	Origines.		As pour 100cm³ de sel.
			mg
Sel gemme	Stassfurth (très bel échantillon transparent)	....	0,0025
Id.	Salines de Saint-Nicolas, près Nancy	*Partie soluble....* 0mg,009 *Partie insoluble..* 0mg,005	0,014
Id.	Montagne de sel de Djebel-Amour (Sud-Oranais) (bel échantillon)	....	0,005
Chlorure de sodium fondu au rouge (Origine inconnue)			0,030
Chlorure de sodium recueilli dans une fissure volcanique du Vésuve...			0,175

» Le chlorure de sodium contient donc toujours de l'arsenic, surtout s'il est d'origine volcanique directe et lors même qu'il a été fondu au rouge.

» Nous tirerons de ces analyses un autre enseignement. De tous les sels usuels, le sel gris de cuisine est le plus riche en arsenic.

» Le sel marin me paraît donc constituer l'une des sources principales à laquelle nous puisons tous les jours l'arsenic qui nous est nécessaire et que certains de nos organes emmagasinent avec une surprenante avidité.

» *Au point de vue médico-légal*, il y a lieu de tenir compte aussi de cette introduction continue d'arsenic dans l'économie par le sel de cuisine. Mais il faut remarquer que les quantités ainsi absorbées sont très minimes (environ un décimilligramme par mois). Surtout il ne faut pas oublier que j'ai montré que le foie, le sang, l'estomac, les muscles, etc. des mammifères ne contiennent pas d'arsenic à l'état normal ou une quantité qui ne paraît pas généralement supérieure à $\frac{1}{100}$ de milligramme par 100g (2).

» C. *Eaux minérales.* — J'ai eu la curiosité de doser l'arsenic, par ma nouvelle méthode, dans quelques eaux minérales où plusieurs habiles analystes l'avaient déjà déterminé. J'ai particulièrement examiné, à ce point de vue, les eaux de Vichy où l'arsenic avait été dosé suivant d'autres procédés et

(1) Ce sel, fin, opaque, paraît mélangé d'une très faible proportion d'épices.

(2) Si l'on corrige l'arsenic obtenu de celui qu'apporte l'ensemble des réactifs.

en agissant sur de grandes quantités d'eau, en particulier par M. Willm, dont on connaît la haute précision.

» Voici nos résultats comparatifs :

Sources de Vichy [1].	Arsenic par litre. A. Gautier.	E. Willm.
	mg	mg
Grande Grille	0,28	0,32
Puits Chomel	0,24	0,32
Hôpital	0,14	0,48
Célestins [2]	0,12	»
Hauterive	0,31	0,32

» Mes analyses ont été faites sur 100 cent. cubes d'eau seulement.

» Sauf pour la source de l'*Hôpital*, on remarquera la concordance très satisfaisante des nombres de M. Willm et des miens. Pour l'eau dite de l'*Hôpital*, deux dosages faits sur 100 et 200 cent. cubes d'eau m'ont donné ce même poids de 14 centimilligrammes d'arsenic par litre. Cette eau aurait-elle subi quelques variations en arsenic avec le temps?

» D. *Réactifs divers.* — J'ai voulu me servir enfin d'une méthode si commode et si sûre pour déterminer les quantités d'arsenic que les réactifs prétendus purs ordinairement employés à la recherche physiologique ou médico-légale de ce métalloïde introduisent dans les dosages faits par les anciens procédés. Voici mes résultats :

	Arsenic.	
	mg	
Eau distillée à l'alambic de cuivre étamé, après mélange de 1^g CO^3Na^2 par litre	0,0007	par litre
Eau distillée à la cornue de verre avec 1 pour 1000 de CO^3NaH pur	0,0011	»
Ammoniaque dite *pure* du commerce	0,0010	pour 100^{cm^3}
Ammoniaque faite avec du sulfate de potasse pur d'arsenic et de la soude caustique dite *pure*	0,0033	»
Bicarbonate sodique pur du commerce	0,016	pour 100^g
Nitre pur du commerce	0,0015	»
Sulfate de potasse dit *pur*	0,006	»
Le même purifié par $(SO^4)^3Fe^2$, ce réactif contenant 30^g Fe^2O^3 au litre	0,0000	»
Sulfate ferrique purifié, contenant 30^g Fe^2O^3 au litre	0,0004	pour 100^{cm^3}

---

[1] Eaux puisées par moi et embouteillées sur place.

[2] L'eau dite des Célestins provient de trois sources analysées séparément par M. Willm. Nous n'avons pu savoir exactement celle qui correspondait à notre analyse.

Acide nitrique spécialement purifié..............	0,00023 en 100g
Solution concentrée dans l'eau de gaz sulfureux....	0,005 en 100cm³
Hydrogène sulfuré obtenu par FeS ordinaire et HCl ordinaire et lavé attentivement aux acides et à l'eau....................................	quantité considérable (1)
Hydrogène sulfuré purifié........................	0,0008
Zinc pur..	0,0000 en 20g

» Ainsi, la plupart des réactifs prétendus purs dont on se sert habituellement dans les recherches d'arsenic par les anciennes méthodes : l'eau distillée, l'acide nitrique, l'acide sulfureux, les bisulfites, l'ammoniaque et son carbonate, et surtout l'hydrogène sulfuré, contiennent tous une trace, et ce dernier gaz une quantité relativement très grande d'arsenic. On peut à peu près négliger la dose inappréciable d'arsenic qu'introduit la méthode au fer, mais il n'en est pas de même quand on recourt aux anciennes. J'ai calculé que, avec mon ancienne méthode, la plus perfectionnée, on peut apporter, par l'emploi de 100g d'acide nitrique spécialement purifié et l'ensemble des autres réactifs, de 0mg,001 à 0mg,0005 d'arsenic. Quoique très faibles, ces quantités deviennent inquiétantes s'il s'agit de s'assurer de l'existence ou de l'absence de l'arsenic physiologique dans des tissus et des organes où l'on n'en trouve que des traces de l'ordre de grandeur de celle qu'introduisent les réactifs eux-mêmes.

» Je reviendrai sur ce point très important dans une prochaine Communication. »

MÉCANIQUE. — *Sur les ondes-cloisons.* Note de M. **P. Duhem.**

« Nous avons montré (2) que, en un fluide visqueux, les seules ondes possibles sont des ondes qui séparent constamment les deux mêmes masses fluides. Une de ces ondes incapables de propagation étant d'un certain

---

(1) L'arsenic apporté par un courant de bulles de rapidité moyenne, venant barboter *durant 2 heures* dans de l'acide nitrique pur porté à 100° placé dans un ballon à long col qui ne cédait pas d'arsenic à l'acide, a été de 0mg,080. Je donnerai ailleurs la méthode de purification de l'hydrogène sulfuré.

(2) *Des ondes qui peuvent persister en un fluide visqueux* (*Comptes rendus*, t. CXXXIII, 14 octobre 1901, p. 579). — *Recherches sur l'Hydrodynamique*, IIe Partie (*Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, 2e série, t. IV, 1902).

ordre n par rapport aux composantes u, v, w de la vitesse, est seulement d'ordre $(n-1)$ par rapport à la densité ρ. Nous avons ensuite étendu [1] cette proposition à tous les milieux élastiques dénués de viscosité, qu'ils soient vitreux ou cristallisés, affectés de déformations très petites ou de déformations finies.

» Ces ondes dénuées de propagation, semblables à des *cloisons étanches*, partagent le milieu en *cellules* telles qu'aucune masse matérielle ne puisse passer d'une cellule à l'autre.

» Considérons celles de ces *ondes-cloisons* qui sont du premier ordre par rapport à u, v, w; le long d'une des ondes, la vitesse relative des deux masses qu'elle sépare est nulle. Une telle onde est, en général, surface de discontinuité pour les six quantités

$$\begin{array}{lll} N_x + \nu_x, & N_y + \nu_y, & N_z + \nu_z, \\ T_x + \tau_x, & T_y + \tau_y, & T_z + \tau_z. \end{array}$$

» Considérons la *quadrique* Q *des pressions*, représentée par l'équation

$$\begin{aligned} &(N_x + \nu_x)X^2 + (N_y + \nu_y)Y^2 + (N_z + \nu_z)Z^2 \\ &\quad + 2(T_x + \tau_x)YZ + 2(T_y + \tau_y)ZX + 2(T_z + \tau_z)YZ = 1. \end{aligned}$$

» Lorsqu'on s'approche d'un même point M d'une *onde-cloison*, la quadrique Q tend vers deux formes limites distinctes Q_1, Q_2, selon que l'on chemine du côté 1 ou du côté 2 de l'onde. Entre ces deux quadriques Q_1, Q_2 existe une relation. Si α, β, γ sont les cosinus directeurs de la normale à l'*onde-cloison*, menée, par exemple, du côté 2 au côté 1, on a, au point M,

$$\begin{aligned} (N_x + \nu_x)_1\alpha + (T_z + \tau_z)_1\beta + (T_y + \tau_y)_1\gamma &= (N_x + \nu_x)_2\alpha + (T_z + \tau_z)_2\beta + (T_y + \tau_y)_2\gamma, \\ (T_z + \tau_z)_1\alpha + (N_y + \nu_y)_1\beta + (T_x + \tau_x)_1\gamma &= (T_z + \tau_z)_2\alpha + (N_y + \nu_y)_2\beta + (T_x + \tau_x)_2\gamma, \\ (T_y + \tau_y)_1\alpha + (T_x + \tau_x)_1\beta + (N_z + \nu_z)_1\gamma &= (T_y + \tau_y)_2\alpha + (T_x + \tau_x)_2\beta + (N_z + \nu_z)_2\gamma. \end{aligned}$$

» *Le plan diamétral conjugué à la direction* (α, β, γ) *de la normale à*

---

(1) *Sur le mouvement des milieux vitreux, affectés de viscosité, et très peu déformés* (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 9 mars 1903, p. 592). — *Sur les ondes au sein d'un milieu vitreux, affecté de viscosité, et très peu déformé* (*Ibid.*, 13 mars 1903, p. 733). — *Des ondes du premier ordre par rapport à la vitesse au sein d'un milieu vitreux, doué de viscosité, et affecté de mouvements finis* (*Ibid.*, 6 avril 1903, p. 858). — *Des ondes du second ordre, par rapport à la vitesse au sein des milieux vitreux, doués de viscosité, et affectés de mouvements finis* (*Ibid.*, 4 mai 1903, p. 1032).

l'onde-cloison a même orientation en la quadrique Q_2 *qu'en la quadrique* Q_1.

» Cette relation n'empêche pas les deux quadriques Q_1, Q_2, d'avoir, en général, leurs axes principaux orientés différemment.

» Supposons le milieu limité par une surface libre soumise à une pression normale Π, cette pression étant uniforme ou continûment variable d'un point à l'autre de la surface libre. Soient λ, μ, ν les cosinus directeurs de la normale à la surface libre, cette normale étant dirigée vers l'intérieur du milieu. Nous aurons, en tout point de la surface libre,

$$\begin{aligned}
(N_x+\nu_x)\lambda+(T_z+\tau_z)\mu+(T_y+\tau_y)\nu&=\Pi\lambda,\\
(T_z+\tau_z)\lambda+(N_y+\nu_y)\mu+(T_x+\tau_x)\nu&=\Pi\mu,\\
(T_y+\tau_y)\lambda+(T_x+\tau_x)\mu+(N_z+\nu_z)\nu&=\Pi\nu.
\end{aligned}$$

Ces égalités nous enseignent que *la normale à la surface libre marque, en chaque point de cette surface, l'un des axes principaux de la quadrique* Q *relative au même point.*

» Nous avons vu qu'en général l'orientation des axes principaux de la quadrique Q subissait un changement brusque au travers d'une *onde-cloison* du premier ordre par rapport à u, v, w. Si donc L désigne la ligne d'intersection d'une telle *onde-cloison* avec la surface libre, la normale en M à la surface libre subira un brusque changement de direction lorsque le point M traversera la ligne L. D'où la proposition suivante :

» *L'intersection d'une onde cloison, du premier ordre par rapport aux composantes de la vitesse, avec la surface libre qui limite le milieu, est une arête de cette dernière surface ; cette arête peut d'ailleurs se dessiner en saillie ou en creux.*

» Au cours de ces dernières années, les expérimentateurs ont observé, dans les conditions les plus variées, qu'un milieu continu en mouvement pouvait se diviser en cellules persistantes et que les surfaces cloisonnant le milieu se marquaient à la surface libre par des arêtes saillantes ou rentrantes ; M. H. Bénard (1) a étudié ce phénomène, avec un soin extrême, dans les liquides qu'un échauffement inégal anime de mouvements tourbillonnaires ; M. G. Cartaud (2) l'a rencontré en diverses autres circonstances. Ces observations semblent trouver leur explication complète et

---

(1) H. BÉNARD, *Journal de Physique*, 3e série, t. IX, 1900, p. 513 ; t. X, 1901, p. 254.

(2) *Revue générale des Sciences*, 14e année, 1903, p. 114.

générale dans les lois qui président aux mouvements des milieux visqueux. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le cyclohexane et ses dérivés chlorés.* Note de MM. **Paul Sabatier** et **Alph. Mailhe.**

« En appliquant au benzène la méthode générale d'hydrogénation directe par catalyse que l'un de nous a instituée avec M. Senderens, on le transforme très aisément en *cyclohexane* C^6H^{12} semblable à celui qui existe dans les pétroles du Caucase ([1]). C'est un corps d'odeur agréable qui, lorsqu'il est pur, cristallise facilement au voisinage de 0°. Point de fusion 6°,5. Point d'ébullition (dans la vapeur) sous 755mm : 81°,0.

Densité à 13°,5	0,7843
» à 44°,6	0,7551

» M. le professeur Eykman, de Groningue (Pays-Bas), a bien voulu en étudier la réfraction ; il a trouvé comme indices à 13°,5 :

n_α	1,42777
n_β	1,43531
n_γ	1,43972

» Ce cyclohexane est identifié par ses propriétés physiques à celui que Zélinski a préparé synthétiquement à partir de l'acide pimélique ([2]).

» L'existence du noyau aromatique a été établie dans le carbure de Zélinski, par l'action du brome qui le change en tétrabromobenzène.

» La température très basse (70° à 180°) où a lieu la fixation d'hydrogène dans la synthèse du cyclohexane à partir du benzène en présence du nickel réduit ne permet pas de penser qu'une transposition moléculaire ait pu s'accomplir. Nous avons pu démontrer que le noyau aromatique persiste réellement dans le carbure : en effet, les vapeurs de cyclohexane synthétique issu du benzène, dirigées seules sur du nickel récemment réduit, maintenu entre 270° et 280°, sont décomposées régulièrement en régénérant du benzène et de l'hydrogène qui, à cette température, réagit aussitôt sur le benzène pour le transformer en méthane, qu'on recueille sensiblement pur. Le benzène formé a été caractérisé par sa transformation en nitrobenzène de point d'ébullition bien défini. La réaction définitive peut se formuler :

$$3C^6H^{12} = 2C^6H^6 + 6CH^4.$$

([1]) Paul Sabatier et J.-B. Senderens, *Comptes rendus,* t. CXXXII, 1901, p. 1284.

([2]) Zélinsky, *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, 1901, p. 2799.

» La présence du noyau aromatique dans le cyclohexane se trouve ainsi établie : on verra plus loin qu'elle est également démontrée par les réactions des dérivés chlorés.

» *Dérivés chlorés.* — Les travaux antérieurs de Markownikoff et de Fortey sur le cyclohexane du pétrole avaient indiqué la formation directe, par l'action du chlore sur le carbure, d'un dérivé monochloré bouillant vers 142°, puis de dérivés dichlorés mal étudiés et de dérivés polychlorés liquides indiqués sans aucune précision. Pouvant disposer de quantités importantes de cyclohexane synthétique absolument pur, nous avons étudié sa chloruration directe. On a fait agir le chlore sur le carbure refroidi au voisinage de 0° : l'action, qui est d'abord très énergique, donne lieu à une substitution d'autant plus avancée qu'elle est plus prolongée. La présence du chlorure d'iode ou d'antimoine n'a aucune utilité. Celle du chlorure d'aluminium est nuisible en donnant naissance à des corps goudronneux très condensés.

» Le produit de chaque opération est agité avec un excès de potasse diluée, lavé à l'eau pure et, après dessiccation, soumis à des distillations fractionnées. On sépare facilement le dérivé monochloré, puis, par un grand nombre de distillations fractionnées effectuées sous 50^{mm}, nous avons pu isoler les dérivés dichlorés, trichlorés, tétrachlorés.

» MONOCHLOROCYCLOHEXANE. — C'est un liquide incolore d'odeur agréable, un peu piquante, qui bout sans décomposition à 141°,6-142°,6 (corr.) sous 749^{mm}. Sa densité est voisine de celle de l'eau, savoir $d_0^0 = 1,0161$; $d_0^{22} = 0,9976$.

» Traité par la potasse alcoolique pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant, il donne du cyclohexène C^6H^{10} bouillant à 83°-84°.

» DICHLOROCYCLOHEXANES. — La distillation fractionnée sous 50^{mm} sépare deux liquides distincts, d'odeur piquante non désagréable.

» *Le premier* passe en deux fractions égales :

de 105°,4 à 106°,4 .... $d_0^0 = 1,2056$
de 106°,4 à 107°,4 .... $d_0^0 = 1,2060$

» Sous 761^{mm} il bout à 189° en se décomposant assez fortement et perdant de l'acide chlorhydrique. Soumis à un refroidissement intense au moyen de neige carbonique, il se prend en une masse qui, ramenée à la température ordinaire, dépose un peu de composé cristallisé de même formule fondant à 93°.

» Chauffé longtemps au réfrigérant ascendant avec de la potasse alcoolique, il se transforme surtout en chlorure de naphtylène C^6H^9Cl, bouillant à 143°, identique à celui qu'avait obtenu Markownikoff, et qui fournit avec l'acide sulfurique concentré une coloration rouge intense. Ce chlorure est accompagné d'une petite quantité d'hexaterpène C^6H^8, qui donne avec l'acide sulfurique une réaction violette.

» *Le deuxième liquide,* $d_0^0 = 1,2222$, bout à 112°,4-113°,4 sous 50mm, et à 196° sous 760mm en se détruisant fortement. La comparaison des densités et des points d'ébullition avec les dérivés similaires du benzène, conduit à penser que c'est le dérivé 1.2.

» TRICHLOROCYCLOHEXANES. — Nous avons pu isoler deux dérivés liquides et un solide: ils possèdent une odeur piquante, très persistante, qui est fort désagréable quand elle est très diluée.

» Le *premier*, $d_0^0 = 1,3535$, bout à 139°,5-141°,5 sous 50mm. Sous 745mm, il bout à 221° en se décomposant assez fortement.

» Le *second*, $d_0^0 = 1,3611$, bout à 143°,5-145°,5, sous 50mm; l'ébullition sous 745mm a lieu à 226° avec destruction partielle.

» Le *troisième* est formé de cristaux incolores, épais, issus d'un prisme incliné, très solubles dans le chloroforme, d'où ils cristallisent aisément. $d_0^0 = 1,5103$. Il fond à 66°, et bout à 150°,4-151°,4 sous 50mm. Il bout à 233° sous 745mm, avec décomposition partielle. Les analogies amènent à croire que c'est le dérivé 1.3.5. Traité à 100° en tube scellé par la potasse solide un peu alcoolique, il perd 3 HCl et se change en benzène pur, qui a été caractérisé par sa transformation intégrale en nitrobenzène. C'est une nouvelle preuve de la persistance du noyau aromatique dans le cyclohexane primitif.

» TÉTRACHLOROCYCLOHEXANES. — L'action du chlore poursuivie au soleil détermine une chloruration plus avancée avec dépôt abondant de tétrachlorocyclohexane cristallisé. Celui-ci, recristallisé dans le chloroforme, se présente en prismes allongés, sans doute anorthiques, dont les faces latérales forment un angle plan voisin de 54°. La densité est $d_0^0 = 1,6404$. Chlore pour 100 : calculé, 63,9; trouvé, 63,2. Son odeur désagréable rappelle un peu celle de l'iodoforme. Il fond à 173° et peut être sublimé sans se détruire. Chauffé en tube scellé à 100° pendant 20 heures avec de la potasse solide un peu alcoolique, il perd 3 HCl et se transforme complètement en monochlorobenzène C^6H^5Cl, bouillant à 131°-132°. C'est une troisième démonstration de la formule hexagonale du cyclohexane.

» Le liquide qui a déposé le dérivé précédent nous a donné, par distillations fractionnées, un dérivé tétrachloré liquide, épais, d'odeur désagréable, $d_0^0 = 1,5674$, qui, sous 50mm, bout à 170°,5-172°,5.

» La chloruration peut être poussée encore plus loin grâce au concours des rayons solaires. Nous poursuivons l'étude des produits obtenus. »

CORRESPONDANCE.

ASTRONOMIE. — *Photographie de la comète Borrelly,* 1903 *c*. Note de M. QUÉNISSET, présentée par M. Wolf.

« La photographie de la comète Borrelly, que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, a été obtenue à mon observatoire de Nanterre le

24-25 juillet 1903 à l'aide d'un objectif à portraits de $0^m,075$ de diamètre et $0^m,300$ de distance focale. L'exposition de la plaque sensible a duré 1^h, de $23^h 9^m$ à $0^h 9^m$.

» Le phototype présente les particularités suivantes :

» La chevelure mesure 16′ de diamètre, c'est-à-dire un peu plus que la moitié du diamètre apparent de la Lune. On distingue plusieurs queues : une première aigrette lumineuse assez fine, la plus occidentale, de 55′ de longueur; une deuxième branche plus large, mais bien moins lumineuse, que l'on suit facilement sur le phototype, sur une longueur de 3°30′; une aigrette, plus lumineuse, très fine vers la chevelure, mais s'élargissant insensiblement jusqu'à un centre de condensation bien marqué, situé à 1°30′ du noyau de la comète; ensuite cette aigrette se prolonge, en devenant plus faible, jusqu'à 3°20′ environ; enfin, vis-à-vis du centre de condensation de l'aigrette précédente, mais rejetée plus à l'est, on observe une queue, la plus large, la plus lumineuse et la plus longue, qui atteint au moins 7°50′. Cette branche est elle-même très irrégulière. »

CHRONOMÉTRIE. — *Sur les conditions de la synchronisation.* Note de M. **Andrade**, présentée par M. H. Poincaré.

« *Régime d'une horloge synchronisée.* — Soient I le moment d'inertie d'un balancier synchronisé; u l'écart au point mort; $I(R_0+r)u$ le moment de rappel où la fonction r est une fonction paire fort petite, à laquelle se rattachent les perturbations d'isochronisme; $I(\lambda_0+l)\frac{du}{dt}$ le couple d'amortissement où l est une fonction de la vitesse $\frac{du}{dt}=u'$; nous supposons cette fonction et sa dérivée petites par rapport à λ_0 qui est lui-même petit. Soit encore $IF(t)$ le moment de la force synchronisante, fonction périodique du temps, de période T'.

» Pendant que l'échappement n'agit pas sur le balancier, le mouvement de celui-ci est défini par l'équation

$$\frac{d^2u}{dt^2}+(\lambda_0+l)\frac{du}{dt}+(R_0+r)u=F(t); \tag{1}$$

posons alors $k'T'=2\pi$, $k'^2=R'_0$, $R_0-R'_0=\sigma_0$; et faisons le changement de variables

$$\left\{\begin{aligned} u &= y\sin k't + z\cos k't,\\ \frac{u'}{k'} &= y\cos k't - z\sin k't. \end{aligned}\right. \tag{2}$$

» Soit t_0 une époque quelconque, *mais fixe* dans le raisonnement qui va suivre; soient y_0, z_0 les valeurs de y, z à l'époque t_0 et Y_0, Z_0 les valeurs des mêmes variables à l'époque $t_0 + T'$. Nous envisagerons l'échappement comme agissant instantanément à l'époque t, et si nous considérons une fonction Ω de y_0 et z_0 qui dépend sensiblement du seul argument $\sqrt{y_0^2 + z_0^2} = \rho_0$, et qui, même dans une certaine étendue des amplitudes utilisables, est sensiblement constante, nous aurons en faisant $\frac{2\pi\sigma_0}{k'^2} = \mu$, $\frac{2\pi\lambda_0}{k'} = \lambda$,

$$(3)\quad \begin{cases} Y_0 = -\mu z_0 + (1-\lambda) y_0 + \Omega \cos k' t_1 + \displaystyle\int_{t_0}^{t_0+2\pi} \frac{F(t)\cos k' t}{k'}\, dt, \\ Z_0 = \phantom{-\mu z_0 +{}} (1-\lambda) z_0 + \mu y_0 - \Omega \sin k' t_1 - \displaystyle\int_{t_0}^{t_0+2\pi} \frac{F(t)\sin k' t}{k'}\, dt. \end{cases}$$

l'échappement frappant presque au point mort, on aura sensiblement

$$k' t_1 = \alpha_0 + \frac{\pi}{2}, \qquad k' \frac{\partial t_1}{\partial \alpha_0} = 1, \qquad \frac{\partial t_1}{\partial \rho_0} = 0, \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \alpha_0}{\partial y_0} = \dfrac{\cos\alpha_0}{\rho_0}, \\ \dfrac{\partial \alpha_0}{\partial z_0} = -\dfrac{\sin\alpha_0}{\rho_0}. \end{cases}$$

» Soit $(\overline{y_0}, \overline{z_0})$ le point double de la substitution (3) et posons

$$\Delta y = y - \overline{y_0}, \qquad \Delta z = z - \overline{z_0};$$

(3) pourra s'écrire dans un voisinage suffisant de $(\overline{y_0}, \overline{z_0})$:

$$(4)\quad \Delta Y_0 = -\mu\,\Delta z_0 + (1-\lambda)\,\Delta y_0 - \Omega \sin k' t_1 \left(\frac{\cos\alpha_0}{\rho_0}\Delta y_0 - \frac{\sin\alpha_0}{\rho_0}\Delta z_0\right),$$

$$(5)\quad \Delta Z_0 = (1-\lambda)\,\Delta z_0 + \mu\,\Delta y_0 - \Omega \cos k' t_1 \left(\frac{\cos\alpha_0}{\rho_0}\Delta y_0 - \frac{\sin\alpha_0}{\rho_0}\Delta z_0\right).$$

» Posons encore

$$\Delta Y_0 = \eta \sin\chi; \qquad \Delta y_0 = \varepsilon \sin\theta;$$
$$\Delta Z_0 = \eta \cos\chi; \qquad \Delta z_0 = \varepsilon \cos\theta;$$

en formant les combinaisons

$$(4)\cos k' t_1 - (5)\sin k' t_1; \qquad \text{et} \qquad (4)\sin k' t_1 + (5)\cos k' t_1,$$

nous obtenons

$$\eta \sin(\chi - k' t_1) = -\mu\varepsilon \cos(\theta - k' t_1) + (1-\lambda)\varepsilon \sin(\theta - k' t_1),$$
$$\eta \cos(\chi - k' t_1) = -\mu\varepsilon \sin(\theta - k' t_1) + (1-\lambda)\varepsilon \cos(\theta - k' t_1) - \frac{\Omega}{\rho_0}\varepsilon \sin(\theta - \alpha_0),$$

d'où l'on déduit

$$\eta = \varepsilon\left[\mu \sin(\theta - \chi) + (1-\lambda)\cos(\theta - \chi) - \frac{\Omega}{\rho_0}\sin(\theta - \alpha_0)\cos(\chi - k' t_1)\right].$$

» Si le module de la parenthèse facteur de ε est moindre que 1 dans un voisinage suffisant de $(\overline{y_0}, \overline{z_0})$, la substitution dont (3) est l'expression approchée sera convergente, *à la manière des substitutions à une variable de M. Kœnigs.*

» Or, on a

$$|\mu \sin(\theta - \chi) + (1-\lambda)\cos(\theta - \chi)| < \sqrt{(1-\lambda)^2 + \mu^2}.$$

» La condition

$$(6) \qquad \sqrt{(1-\lambda)^2 + \mu^2} + \frac{\Omega(\overline{\rho_0})}{\overline{\rho_0}} < 1$$

assurera donc la convergence des substitutions répétées $|y_0, z_0||Y_0, Z_0|$ et par suite un régime limite périodique pour le mouvement du balancier de l'horloge synchronisée.

» *Réglage de la force synchronisante.* — On peut d'ailleurs régler la force synchronisante pour que la valeur de $\overline{\rho_0}$ soit donnée à l'avance.

» Soit, en effet, donné en série de Fourier

$$F(t) = A_0 + A_1 \cos k' t - C_1 \sin k' t + \ldots;$$

faisons

$$\overline{y_0} = \overline{\rho_0} \sin\alpha_0, \qquad \lambda = g\cos\beta,$$
$$\overline{z_0} = \overline{\rho_0} \cos\alpha_0, \qquad \mu = g \sin\beta;$$

le point double de la substitution (3) sera donné par

$$(7) \qquad \begin{cases} \Omega \sin\alpha_0 + g\overline{\rho_0} \sin(\alpha_0 + \beta) = \dfrac{\pi}{k'^2} A_1, \\ \Omega \cos\alpha_0 + g\overline{\rho_0} \cos(\alpha_0 + \beta) = \dfrac{\pi}{k'^2} C_1, \end{cases}$$

qui définiront à leur tour la force synchronisante dans ses éléments influents.

» *Quelques conséquences.* — (6) nous apprend que l'on pourra, avec l'amortissement naturel de l'horloge, réaliser la synchronisation tant que $|\mu|$ est suffisamment inférieur à $\sqrt{2\lambda}$.

» Quand les valeurs de $|\mu|$ deviennent plus considérables, il sera néces-

saire d'employer l'amortissement additionnel électromagnétique de Cornu.

» L'influence des levées de l'échappement ne doit pas modifier d'une manière bien notable les conclusions que nous venons de former pour un échappement à impression instantanée.

» *Généralisation d'un théorème de Cornu.* — Si l'on suppose $l = 0 = z$ et si l'on supprime l'échappement, la substitution $|y_0, z_0||Y_0, Z_0|$ devient *rigoureusement* une transformation du plan par similitude directe, et le théorème relatif à un régime limite périodique établi par Cornu (Mémoire de 1894) *pour une force synchronisante petite et un amortissement petit*, devient débarrassé de ces hypothèses restrictives par la considération du pôle de similitude de la transformation précédente. »

OPTIQUE. — *Sur la mesure du dichroïsme des cristaux.* Note de M. Georges Meslin, présentée par M. Mascart.

« Lorsqu'on reçoit dans la loupe dichroscopique de Haidinger un faisceau de lumière naturelle et que, après avoir intercalé un cristal en avant de la loupe, les deux images prennent des colorations différentes, on dit que le cristal est *dichroïque*. Pareillement on dit qu'il y a dichroïsme lorsque ce cristal présente des teintes différentes suivant la direction dans laquelle la lumière le traverse.

» La cause fondamentale de ce phénomène réside, comme on le sait, dans l'inégale absorption des vibrations suivant leur orientation; mais la production des deux couleurs provient essentiellement de ce que la loi de l'absorption qui varie avec la direction, varie aussi dans le spectre avec la longueur d'onde, c'est-à-dire avec la radiation considérée, de telle sorte que, si l'on envisage, d'une manière générale, le dichroïsme comme la propriété en vertu de laquelle les vibrations principales sont inégalement modifiées, il peut arriver qu'avec certains cristaux les deux images soient colorées de la même façon, si l'inégalité de modification s'étend suivant la même loi à tout le spectre. Pourtant, de tels cristaux manifesteront encore la propriété dont ils jouissent, en donnant deux images dont les intensités seront différentes; elles pourront même être blanches si le cristal absorbe également les différentes teintes, tout en présentant une absorption variable avec la direction. Il est vrai que ce dernier cas, qu'on pourrait appeler le *dichroïsme blanc*, s'observera malaisément s'il est peu intense, la loupe dichroscopique ne présentant pas une grande sensibilité pour apprécier,

dans ces conditions, des différences d'intensité. Pareillement, de tels cristaux n'offriront pas deux teintes lorsqu'on les observera par transparence dans diverses directions; ils seront seulement plus ou moins colorés ou même plus ou moins absorbants sans coloration.

» J'ai pensé que, sur de semblables corps, la propriété fondamentale (inégalité d'absorption) avait pu échapper à l'observation ordinaire, et j'ai cherché à la mettre en évidence par un dispositif qui donnât naissance à des couleurs, même dans le cas du *dichroïsme blanc*.

» On peut y parvenir en remarquant que si l'on fait tomber un faisceau de lumière naturelle sur un tel cristal, que nous supposerons, pour fixer les idées, être un cristal uniaxe dont nous mettrons l'axe horizontal, les deux composantes V et H, primitivement égales, seront inégalement modifiées par l'absorption; elles constitueront, à la sortie, un faisceau de lumière partiellement polarisée qui, reçu sur un polariscope à teintes, donnera des colorations caractéristiques.

» J'ai utilisé un polariscope à lame biquartz, de Soleil, c'est-à-dire un polariscope à lunules d'Arago dans lequel la plaque de cristal de roche est remplacée par la double lame à deux rotations dont l'analyseur biréfringent fournit deux images. En tournant cet analyseur à 45° de l'axe du cristal à étudier, on amène l'une des deux images à se former à droite et au-dessus de l'autre, et c'est dans cette position que les différences de couleurs apparaissent le plus nettement avec les cristaux dichroïques.

» Par exemple, avec une tourmaline très mince et à peine colorée (cristal négatif), les parties internes placées en regard sont roses, tandis que les deux demi-disques extérieurs sont verts; avec une plaque de quartz enfumé (cristal positif) qui manifeste à la loupe de Haidinger un dichroïsme à peine sensible, les deux demi-disques internes, voisins l'un de l'autre, sont colorés en vert, tandis que les parties externes présentent une teinte rose, le polariscope étant orienté comme précédemment. On sait que dans les cristaux négatifs la vibration perpendiculaire à l'axe est la plus absorbée, tandis que dans les cristaux positifs, c'est la vibration parallèle à l'axe qui présente la modification la plus importante.

» On verra donc de suite, par la disposition des colorations, à quelle espèce de dichroïsme on aura affaire et cette méthode présentera son maximum de sensibilité pour les corps qui ne donnent que de faibles indications avec la loupe de Haidinger.

» De plus, on pourra mesurer ce dichroïsme de la façon suivante : il suffit de constituer la lumière naturelle qui éclaire l'appareil par un faisceau de lumière polarisée traversant une lame épaisse de quartz taillée parallèlement à l'axe; la dépolarisation est complète lorsque le polariseur est à 45° des axes de la lame, et le polariscope permet d'ailleurs de s'en assurer; lorsqu'on intercale ensuite le cristal convenablement orienté, des couleurs prennent naissance et l'on tourne le polariseur jusqu'à ce qu'elles disparaissent; les deux composantes V et H sont alors inégales entre elles, puisque les amplitudes redeviennent ensuite égales lorsqu'on les modifie par des absorptions dif-

férentes dans le cristal; si l'on désigne par A_v et A_h les coefficients qui multiplient les amplitudes, on a, lorsque la lumière naturelle est reconstituée,

$$VA_v = HA_h, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{A_h}{A_v} = \frac{V}{H} = \tang\alpha,$$

α étant l'angle qui définit la position du polariseur par rapport à la lame dépolarisante. On pourra en déduire immédiatement la différence des coefficients d'absorption de la lame cristalline.

» Si l'on veut appliquer cette même méthode aux cristaux colorés ou à ceux dont l'absorption varie dans l'étendue du spectre pour les différentes directions de vibrations, on ne pourra plus employer le polariscope de Soleil dont la grande sensibilité tient à l'emploi de la lumière blanche. L'adjonction d'un producteur de teinte sensible ne suffisant pas toujours à rendre la méthode utilisable, j'ai alors modifié le dispositif en employant un polariscope à franges (de Sénarmont); en intercalant des verres colorés et en produisant la disparition des franges, on mesure le dichroïsme dans les différentes régions du spectre. Pour les petits cristaux, on utilisait le système convergent convenablement modifié d'un microscope polarisant dont l'oculaire était remplacé par le polariscope de Sénarmont. »

OPTIQUE. — *Du dichroïsme électrique des liqueurs mixtes.* Note de M. J. **Chaudier**, présentée par M. Mascart.

« Dans une série de Notes sur le dichroïsme magnétique [1], M. Meslin a étudié les modifications que subit la lumière naturelle, lorsqu'elle traverse certaines liqueurs mixtes (liquides contenant en suspension des particules cristallines), placées dans un champ *magnétique*. Il a également signalé une modification analogue produite dans un champ *électrique* avec la liqueur constituée par le sulfure de carbone et l'hélianthine; sur ses conseils, je me suis proposé de vérifier si d'autres liqueurs mixtes présentaient cette propriété et de déduire les lois du phénomène de cette étude expérimentale.

» Une cuve en verre est placée sur un support en ébonite, entre deux plateaux métalliques circulaires et parallèles, soigneusement isolés. Un faisceau de lumière parallèle aux plateaux traverse la cuve; il est reçu à sa sortie sur un polariscope à biquartz

[1] *Comptes rendus,* séances des 6 et 14 avril, 4 mai, 2 et 5 juin 1903.

de Soleil. L'un des plateaux communique avec le sol, l'autre est relié soit à l'un des pôles d'une machine de Wimshurst, soit à l'armature interne d'une bouteille de Leyde dont l'armature externe est au sol.

» On vérifie d'abord que le champ électrique produit ne donne pas naissance au phénomène de Kerr : pour cela, on constate que le liquide constituant de la liqueur mixte, placé dans la cuve, ne manifeste pas de biréfringence, puis on ajoute au liquide des particules cristallines, et, en maintenant le champ primitif, on observe au polariscope les modifications subies par la lumière. Un certain nombre de liqueurs présentent un dichroïsme sensible; mais, avec ces liqueurs actives, le dichroïsme exige un certain temps pour apparaître et pour disparaître après la suppression du champ. Par ce caractère, le phénomène étudié se différencie du phénomène de Kerr, qui est instantané.

» La plupart des liqueurs actives présentent le dichroïsme *spontané* [1], qu'il faut déduire du dichroïsme total observé.

» *Résultats.* — 1° Les liquides qui entrent dans la composition des liqueurs actives sont des composés non oxygénés, à constante diélectrique peu élevée. Les principaux liquides employés sont :

Le sulfure de carbone.	Le xylène.
La nitrobenzine.	L'essence de térébenthine.
Le cinnamène.	Le tétrachlorure de carbone.
Le cumène.	Le chloroforme.
La benzine.	Le pétrole lampant.
Le toluène.	L'amylène.

» L'eau, les alcools, les aldéhydes, les acétones, les acides et d'une façon générale les liquides à constante diélectrique élevée, associés à divers solides, n'ont pas donné de dichroïsme appréciable.

» Les solides actifs présentent, sans exception, une structure cristalline; les principaux sont les suivants :

L'acide gallique.	L'acide borique.
L'acide pyrogallique.	Le citrate de potasse.
L'acide picrique.	Le benzoate de chaux.
La chrysophénine.	Le benzoate d'ammoniaque.
L'hélianthine.	Le bicarbonate de soude.

» Il ne paraît pas exister de relation directe entre les caractères chimiques du solide et le dichroïsme électrique qu'il peut produire lorsqu'on l'associe à un liquide convenable; le phénomène semble dépendre de la constitution physique des particules cristallines (forme lamellaire, indice, densité).

---

(1) *Comptes rendus,* séance du 29 juin 1903, p. 1642.

» 2° Comme le dichroïsme magnétique, le dichroïsme électrique est susceptible d'être caractérisé par un signe; mais, pour un même solide, le dichroïsme peut être positif ou négatif suivant le liquide qui le tient en suspension. Ainsi, l'acide borique présente le dichroïsme positif avec l'amylène, et le dichroïsme négatif avec le cinnamène, le cumène, la benzine, l'essence de térébenthine et le pétrole. Le benzoate de chaux présente le dichroïsme positif avec le pétrole et l'amylène, et le dichroïsme négatif avec le cinnamène et le cumène.

» Des changements de signe peuvent aussi se produire, lersqu'on associe à un même liquide des solides différents : la benzine avec la chrysophénine, le citrate de potasse et le benzoate de chaux donne naissance à un dichroïsme positif, tandis que ce liquide donne naissance à un dichroïsme négatif avec l'hélianthine, l'acide borique, l'acide gallique et le benzoate d'ammoniaque.

» De ces inversions il résulte que, dans le champ électrique comme dans le champ magnétique, le signe du dichroïsme dépend des deux constituants des liqueurs mixtes, et que l'effet observé est un effet relatif.

» 3° Le dichroïsme des liqueurs actives à la fois dans un champ magnétique et dans un champ électrique, n'est pas toujours affecté du même signe : avec le sulfure de carbone, l'hélianthine présente un dichroïsme *positif* dans le champ magnétique et *négatif* dans le champ électrique; on constate un changement de signe analogue en associant la chrysophénine au sulfure de carbone.

» De plus, les modifications subies à la sortie de la liqueur par les composantes principales de la lumière parallèles et perpendiculaires aux lignes de force du champ, sont différentes dans le champ magnétique et dans le champ électrique. Tandis que la lumière émergente est polarisée en général *rectilignement* dans le champ magnétique, elle est polarisée *elliptiquement* dans le champ électrique et j'ai observé une biréfringence notable avec toutes les liqueurs étudiées. »

PHYSIQUE. — *Sur la séparation des mélanges gazeux par la force centrifuge.* Note de MM. G. Claude et E. Demoussy, présentée par M. d'Arsonval.

« Parmi les moyens que l'un de nous a été amené à envisager en vue de l'extraction économique de l'oxygène de l'air, un des premiers qu'il ait eu à expérimenter a été l'action de la force centrifuge sur les éléments inégalement denses qui constituent l'atmosphère. Les essais effectués à ce propos

n'avaient fourni, aux allures employées, que des résultats négatifs, et la méthode n'avait paru susceptible d'en donner d'appréciables qu'à la condition, peu pratique, d'atteindre des vitesses de l'ordre des vitesses moléculaires des gaz. Aussi cette voie avait-elle été abandonnée pour d'autres, lorsque, dans ces dernières années, des recherches analogues furent entreprises, tant en France qu'en Italie. Ces recherches, au dire de leurs auteurs, auraient donné d'assez bons résultats pour fournir, en quantités abondantes, avec des vitesses voisines de celles employées dans nos propres essais, de l'air suroxygéné au taux de 30 pour 100.

» Nous avons jugé alors qu'il était intéressant d'instituer de nouvelles expériences plus précises, pour fixer, autant que possible, les conditions de la séparation.

» Voici le dispositif auquel nous nous sommes arrêtés : le mélange gazeux à étudier est introduit dans un solide tube d'acier, de 3^{cm} environ de diamètre intérieur, et d'une longueur de 50^{cm}. Ce tube, fermé à ses deux extrémités par des bouchons à vis munis de robinets pointeaux, est divisé en trois compartiments, par deux cloisons internes symétriquement placées au voisinage des deux extrémités. Ces cloisons servent de siège à des soupapes appliquées au repos par des ressorts. Le tube est fixé perpendiculairement par son milieu à un axe horizontal, qu'un moteur électrique peut faire tourner à la vitesse angulaire relativement élevée de 3600 tours par minute, ce qui représente, pour l'extrémité du tube, une vitesse linéaire de 94^{m} par seconde. Il n'a pas paru prudent de dépasser cette vitesse, d'ailleurs notablement plus grande que celles des appareils industriels cités plus haut.

» Sous l'action de la force centrifuge, les soupapes s'ouvrent vers la périphérie dès que le tube est en mouvement, de manière à établir une large communication entre le compartiment central et les deux petites chambres périphériques, qui reprennent leur indépendance à l'arrêt. L'étanchéité absolue des soupapes et des robinets et leur parfait fonctionnement ont été soigneusement vérifiés au cours de chaque essai.

» Le mélange gazeux à séparer est introduit sous pression, cette condition augmentant la différence de densités, paraissant favorable à la séparation et favorisant les diverses opérations. Il est introduit dans le tube par un ajutage central, obturable par le jeu d'un bouchon à vis. Les robinets des extrémités étant ouverts, les soupapes se lèvent et une forte purge balaie l'atmosphère préexistante. On ferme les extrémités, puis l'ajutage central; le tube plein de gaz sous pression est mis en mouvement pendant un temps qui a varié, suivant les essais, de 1 demi-heure à 1 heure. Le tube étant arrêté, des échantillons de gaz sont prélevés dans les trois compartiments, recueillis sur le mercure et analysés à l'aide de l'eudiomètre Schlœsing.

» Voici quelques-uns des résultats obtenus :

» *Air.* — Pression du mélange, 5^{atm}; vitesse de rotation, 3600 tours; durée de l'expérience, 30 minutes.

Composition initiale : oxygène		20,96	pour 100
Composition finale....	Compartiment du milieu....	20,90	»
	Compartiments extérieurs..	20,86	»

» Les petites différences de composition, d'ailleurs inverses de celles que l'on pouvait attendre, sont de l'ordre des erreurs d'expérience. Donc, pas de séparation observable.

» En vue d'augmenter non seulement les différences de densités, mais encore leur rapport, de nouveaux essais ont été effectués sur des mélanges gazeux autres que l'air.

» *Oxygène et acide carbonique.* — Pression du mélange, 6^{atm}; vitesse, 3600 tours; durée de l'expérience, 1 heure.

		Gaz final.		
			Extrémités.	
	Gaz initial.	Milieu.	1.	2.
CO^2 pour 100.............	46,7	46,2	46,3	46,1
O pour 100...............	48,4	48,9	48,6	48,7

» L'oxygène renfermait une petite quantité d'azote. Ici encore, pas de séparation appréciable.

» *Hydrogène et acide carbonique.* — Pression du mélange, 7^{atm}; vitesse, 3600 tours; durée de l'expérience, 40 minutes.

		Gaz final.		
			Extrémités.	
	Gaz initial.	Milieu.	1.	2.
CO^2 pour 100.............	52,3	52,1	52,3	52,1
H pour 100...............	47,1	46,9	46,9	47,1

» Pas plus que dans les expériences précédentes, il ne paraît y avoir de séparation.

» Répétons que ces essais ont été faits avec toutes les précautions désirables; ils ont été renouvelés plusieurs fois, et les différences observées n'ont jamais dépassé 0,3 pour 100, dans l'un ou l'autre sens. L'eudiomètre de M. Schlœsing permet des analyses rigoureuses; toutes les conditions, chambres périphériques petites par rapport au compartiment central, vitesse de rotation considérable, durée de l'expérience très prolongée, mélange gazeux sous pression, gaz de densités très différentes, paraissent propres à amplifier les différences de composition finale, à supposer qu'à ces vitesses il y ait une tendance appréciable à la séparation. Pourtant nos résultats montrent que, si une telle tendance existe, elle ne saurait produire que des modifications de l'ordre des faibles erreurs d'expérience. Si la contradiction entre nos conclusions et celles des expérimentateurs italiens, par exemple, tient seulement à la différence entre notre appareil tubulaire et l'appareil en forme d'essoreuse de ces auteurs, il y aurait là quelque chose de curieux à élucider au point de vue de la théorie des gaz.

» Mais il conviendrait, avant tout, d'être fixé exactement sur les résultats des autres expérimentateurs, et jusqu'à plus ample informé il nous faut admettre que la séparation des mélanges gazeux par la force centri-

fuge ne peut donner que des résultats infiniment inférieurs aux résultats, si remarquables, obtenus par l'intermédiaire de la liquéfaction. »

MÉCANIQUE CHIMIQUE. — *Sur les lois et les équations de l'équilibre chimique.* Note de M. **Ariès**, présentée par M. Mascart.

« Considérons un système chimique en équilibre et partagé en φ phases. Les changements réversibles qu'il peut subir obéissent, avant tout, à certaines *équations de liaisons*, qui expriment que les corps en jeu passent d'une phase à l'autre sans changer de masse, ou se transforment en suivant les règles des proportions définies.

» Parmi les modifications *virtuelles*, c'est-à-dire compatibles avec les seules équations de liaisons, on peut en concevoir qui consistent à rendre minimum le nombre q des corps coexistants; ce nombre est toujours le même, quelle que soit la modification choisie. Ces q corps, que nous désignerons par $a_1, a_2, \ldots, a_q$, sont les *constituants indépendants* du système. Les r autres corps $A_1, A_2, \ldots, A_r$, qui existent aussi dans le système en équilibre, ne pourront être produits qu'aux dépens des premiers.

» $\varpi_1, \varpi_2, \ldots, \varpi_q$ et $\Pi_1, \Pi_2, \ldots, \Pi_r$ étant respectivement les poids moléculaires des corps a et A, leur équivalence qualitative s'exprimera au moyen de r équations *distinctes* de la forme

$$(1) \qquad \Pi_i = k_i^1 \varpi_1 + k_i^2 \varpi_2 + \ldots + k_i^q \varpi_q \qquad (i = 1, 2, \ldots, r),$$

$k_i^1, k_i^2, \ldots, k_i^q$ étant des constantes numériques simples.

» Si l'on représente, d'une façon générale, par x_i^s ou x_{q+i}^s la proportion moléculaire du corps a_i ou du corps A_i existant à l'état de mélange dans la $s^{\text{ième}}$ phase, le potentiel H_s de cette phase, fonction de la pression p et de la température T, sera aussi, évidemment, une fonction homogène et du premier degré en $x_1^s, x_2^s, \ldots, x_q^s, x_{q+1}^s, \ldots, x_{q+r}^s$. On aura donc, d'après la formule d'Euler,

$$H_s = \sum x_i^s h_i^s \qquad i = (1, 2, \ldots, q, q+1, \ldots, q+r),$$

en posant

$$h_i^s = \frac{\partial H_s}{\partial x_i^s}.$$

» h_i^s est le *potentiel moléculaire et individuel* de l'un des $q+r$ corps en jeu; il est du degré zéro par rapport aux x.

» Le potentiel total H du système est, d'ailleurs,

$$H = H_1 + H_2 + \ldots + H_\varphi.$$

» Si le système est en équilibre dans un milieu de température et de pression données, sans qu'aucun changement compatible avec les liaisons ait une tendance à se produire, c'est que l'entropie de l'ensemble constitué par le milieu et par le système ne peut plus augmenter et que, par conséquent, le potentiel du système ne peut plus diminuer ([1]). Il est minimum, ainsi que l'exige le principe de Lejeune-Dirichlet que l'on retrouve dans la Statique chimique, et l'on doit avoir, quelles que soient les variations dx compatibles avec les liaisons,

$$(2) \qquad dH = 0 \quad \text{et} \quad d^2 H \geqq 0.$$

» L'équation différentielle (2) exprime que le potentiel d'un système en équilibre chimique reste constant pour toute modification virtuelle élémentaire du système. C'est encore le *principe des modifications* ou des vitesses *virtuelles* de la Mécanique rationnelle, appliqué à la Statique chimique.

» De ce principe on déduit, sans avoir autrement besoin de former les équations de liaisons, les deux lois données par Gibbs, et qu'observent les potentiels h, lois fondamentales qui suffisent à poser toutes les équations de l'équilibre.

» Première loi. — *Si l'on considère la modification virtuelle consistant simplement à faire passer d'une phase s à une autre phase s' la proportion dx de l'un des $q + r$ corps actifs, l'équation (2) se réduira à*

$$dH = (h_i^s - h_i^{s'})\,dx = 0,$$

d'où l'on tire

$$(3) \qquad h_i^s = h_i^{s'}.$$

» *Le potentiel d'une même masse de l'un quelconque des corps a la même valeur dans toutes les phases que ce corps occupe.*

» L'indice supérieur qui affecte la lettre h devient sans objet, on pourra le supprimer.

» Deuxième loi. — *Considérons la modification qui consiste à faire varier de dx, dans l'une des phases, la proportion moléculaire du corps A_i, cette*

([1]) Voir *Comptes rendus* du 6 juillet 1903.

variation devant être compensée dans des phases quelconques par des variations correspondantes des proportions de ses constituants $a_1, a_2, \ldots, a_q$. *Ces dernières variations seront, d'après la formule* (1),

$$-k_i^1\,dx,\quad -k_i^2\,dx,\quad \ldots,\quad -k_i^q\,dx,$$

et l'équation (2) *deviendra*

$$dH = (h_{q+i} - k_i^1 h_1 - k_i^2 h_2 - \ldots - k_i^q h_q)\,dx = 0,$$

d'où l'on tire

$$(4)\qquad h_{q+i} = k_i^1 h_1 + k_i^2 h_2 + \ldots + k_i^q h_q \qquad (i = 1, 2, \ldots, r).$$

» *Toute réaction chimique se produit avec la même équivalence entre potentiels moléculaires qu'entre poids moléculaires,* et, notamment, le potentiel de tout corps composé est égal à la somme des potentiels de ses constituants.

» Les équations (3) sont en nombre égal au nombre des x diminué de $q + r$; il existe r équations (4), en sorte qu'il manquerait encore q équations pour déterminer tous les x en fonction de p et de T, étant entendu que la fonction H est connue; mais les dérivées h de cette fonction sont du degré zéro par rapport aux x : les équations (3) et (4) suffisent donc à fixer la composition de chaque phase.

» Les proportions absolues des constituants indépendants, qui peuvent servir à définir entièrement le système, donnent lieu à q équations de liaisons, et interviennent pour déterminer d'une façon complète toutes les quantités x, et, par suite, les masses des diverses phases du système. »

CHIMIE. — *Sur une combinaison de deux corps qui, par élévation de température, s'unissent, puis se séparent au-dessous de* $-79°$. Note de M. **D. Gernez**, présentée par M. L. Troost.

« J'ai démontré antérieurement (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 889 et 1322) qu'avec les nombreux dissolvants de l'iodure mercurique on peut préparer des solutions qui ont pour caractère commun d'abandonner, par refroidissement, à toute température jusqu'à $-192°$, l'iodure sous la forme jaune instable. Les solutions dans l'acétone ont en outre, aux basses températures, des propriétés spéciales que je vais indiquer.

» Dans un tube de verre très propre, de 2^{mm} de diamètre intérieur, fermé à l'une

de ses extrémités, on fait tomber quelques cristaux d'iodure mercurique rouge et l'on introduit, à l'aide d'un entonnoir en verre étiré, une couche d'acétone de 6^{cm} à 8^{cm} de hauteur; on chauffe le tube au bain-marie vers 56°,4, température d'ébullition de l'acétone, en le maintenant presque horizontal pour obtenir une solution saturée homogène. On dresse ensuite le tube verticalement et on le maintient dans cette position environ un quart d'heure pour que les parcelles solides en suspension dans le liquide aient le temps de se déposer. On le retire, l'essuie rapidement avec du papier buvard et on l'enfonce dans un ballon plein d'air liquéfié. Après un séjour qui peut être indifféremment prolongé un quart d'heure ou plusieurs jours, on l'enlève rapidement, on se hâte d'en mouiller la surface avec une goutte d'alcool qui empêche la vapeur d'eau ambiante de se congeler sur le tube et permet d'en voir le contenu. On constate qu'il est solide, d'un blanc à peine jaunâtre d'abord, mais qu'il passe rapidement, par les nuances intermédiaires, au jaune citron. Au bout de quelques secondes, échauffé à l'air ambiant par l'intermédiaire du verre, le solide fond en un liquide sensiblement incolore, laissant un noyau cylindrique jaune qui diminue rapidement et disparaît. C'est le phénomène que présentent les solutions d'iodure mercurique dans les dissolvants qui ont été solidifiés par refroidissement dans l'air liquéfié ou ailleurs et que l'on chauffe ensuite au delà du point de fusion du dissolvant. Mais avec l'acétone il s'en produit un autre tout à fait imprévu : à peine la masse intérieure est-elle fondue que, dans le liquide qui continue à se réchauffer, commence une solidification partant spontanément des deux régions du liquide qui s'échauffent le plus vite : l'extrémité effilée du tube et la surface libre du liquide en contact avec l'air. Deux masses opaques de couleur jaune orangé naissent de ces deux régions, vont à la rencontre l'une de l'autre et envahissent en quelques secondes la totalité du liquide. Cet effet est tout à fait semblable à la solidification d'un liquide surfondu. On peut du reste le provoquer en chauffant un point du tube avec le bout du doigt. Dès que cette solidification s'est produite, si l'on immerge le tube dans de la neige carbonique mouillée d'un peu d'acétone qui donne une bouillie dont la température constante est de —79°, la masse solide qui remplissait d'abord le tube diminue graduellement, elle n'occupe plus, après quelques minutes, que les $\frac{9}{10}$ de la hauteur initiale et, après une heure, la température étant toujours —79°, elle est réduite à $\frac{1}{10}$. Ce résidu se transforme lui-même en iodure mercurique rouge au bout d'un temps plus long.

» Lorsque l'on retire le tube de l'air liquide, si, au lieu de le maintenir verticalement dans un bain froid à température constante, on le tient horizontalement dans l'air, on observe la succession des mêmes phénomènes : solide jaunâtre, devenant jaune citron par échauffement, fondant bientôt en un liquide incolore, envahi aussitôt après par une masse solide à partir des deux points extrêmes. Peu après, cette masse se résout en un liquide incolore qui dépose des flocons dont le volume diminue peu à peu et qui ne forme qu'un dépôt mince lorsque le tube a pris la température ordinaire. Ce dépôt est formé d'iodure mercurique jaune qui peu à peu se transforme en rouge.

» Tels sont les effets que l'on observe dans des tubes de verre de 2^{mm} de diamètre intérieur et dont l'épaisseur est de $0^{mm},6$ à $0^{mm},8$. Si l'on emploie des tubes très minces, de $0^{mm},2$ d'épaisseur, l'échauffement par l'air ambiant est plus rapide et les effets analysés ci-dessus peuvent se mêler : ainsi, il arrive dans ce cas que la solidifi-

cation en masse jaune orangé commence à se produire, quand la fusion du solide jaune citron n'est pas encore terminée, mais la solidification de l'un accélère la fusion de l'autre.

» On peut interpréter ces phénomènes de la manière suivante : dans l'air liquide, l'acétone s'est solidifié en retenant l'iodure mercurique dissous et il présente la couleur des solutions solidifiées à ces basses températures qui est presque blanche, comme l'iodure orthorhombique. Réchauffée, cette masse solide jaunit graduellement jusqu'à la teinte citron : arrivé à $-94°,9$, température de fusion de l'acétone, le dissolvant fond, mais l'iodure, au lieu de se déposer, comme il arrive au sortir des autres dissolvants, contracte avec l'acétone une combinaison moléculaire solide. Cette combinaison persiste inaltérée entre des limites assez étroites de température. Au-dessous de $-79°$, elle se détruit graduellement et presque complètement en 1 heure, abandonnant l'iodure sous la forme instable jaune qui, elle-même, devient ultérieurement la forme rouge quadratique [1]. On peut donc admettre que l'acétone forme avec l'iodure mercurique une combinaison jaune orangé solide qui se produit par l'élévation de la température un peu au delà de $-94°,9$, mais qui n'est stable que jusqu'à une température inférieure à $-79°$, puisqu'elle se détruit complètement à cette température.

» Cette combinaison, amorcée en un point, puis plongée dans l'air liquéfié ne s'y développe pas ; mais la partie formée se comporte comme un corps distinct, car sa couleur orangé pâlit, mais très peu, et son aspect est tout à fait différent de celui que présentent les deux iodures à la même température, Si, après l'avoir produite dans tout le tube, on l'immerge dans l'air liquide, elle y persiste en une masse tout à fait homogène, ayant les propriétés que j'ai indiquées ; on peut en conclure qu'elle est stable aux températures inférieures à celle où elle s'est formée. »

---

(1) Si le tube est maintenu horizontal et si le dépôt n'est pas très épais, la transformation des cristaux jaunes en rouges commence en quelques points espacés ; chaque cristal rouge grossit aux dépens de la matière jaune ambiante de manière à former des taches transparentes circulaires de diamètre graduellement croissant, dont le cristal d'iodure rouge est le centre.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation et dosages simultanés de la baryte, de la strontiane et de la chaux.* Note de M. **Lucien Robin**, présentée par M. Ad. Carnot.

« J'ai cherché à doser successivement les terres alcalino-terreuses : baryte, strontiane, chaux, en mettant en œuvre des méthodes simples et cependant capables de fournir des résultats satisfaisants.

» Voici le mode opératoire que je propose :

» Les substances à analyser étant traitées de telle sorte que les terres alcalino-terreuses se trouvent réunies en dissolution, sous forme de chlorures ou de nitrates, on opérera ainsi qu'il suit :

» Si la liqueur est acide, la rendre légèrement ammoniacale, ajouter du sel ammoniac (2 pour 100 environ) bien exempt d'acide sulfurique, et après avoir acidifié légèrement par l'acide acétique, porter à ébullition, puis ajouter dans le liquide bouillant, d'une solution saturée de bichromate de potasse jusqu'à excès assez notable (la liqueur doit posséder une teinte rougeâtre).

» Laisser bouillir 5 minutes encore, faire refroidir sous un courant d'eau, et recueillir le chromate de baryte sur un filtre taré; le laver d'abord avec une solution à 0,5 pour 100 environ d'acétate d'ammoniaque légèrement alcalinisée par de l'ammoniaque, et tiède; puis terminer par une solution alcoolique (alcool à 95°, 10 parties; eau distillée, 90 parties).

» Porter le filtre à l'étuve 100°-110° pendant 2 heures au moins et peser le chromate de baryte pour calculer.

» Le liquide débarrassé de la baryte est rendu ammoniacal puis mis à bouillir. On introduit alors environ 3 à 4 pour 100 de sulfate d'ammoniaque cristallisé pur et après avoir maintenu à 100° pendant un quart d'heure, en prenant soin de maintenir la liqueur un peu alcaline, par l'addition d'ammoniaque, faire refroidir et recueillir le sulfate de strontiane. (La liqueur doit posséder une teinte jaune d'or.)

» Laver avec de l'eau chaude renfermant à peu près 0,5 à 1 pour 100 de sulfate d'ammoniaque et rendue légèrement ammoniacale, puis avec la solution alcoolique à 10 pour 100.

» Sécher à l'étuve, incinérer et peser le sulfate de strontiane.

» Le filtrat, étant porté à 80° environ, sera additionné d'oxalate d'ammoniaque et, après agitation, abandonné au repos pendant une demi-heure.

» L'oxalate de chaux sera recueilli sur un filtre, lavé à l'eau chaude légèrement ammoniacale, séché puis calciné, pour transformer en carbonate ou en sulfate.

» Nous avons pratiqué des dosages sur des liqueurs, dont la teneur a été déterminée par les méthodes les plus parfaites :

» Dosage de la baryte à l'état de sulfate. Dosage de la strontiane à l'état de carbonate. Dosage de la chaux à l'état de sulfate.

» Ces dosages ont été faits sur des volumes croissants 5^{cm^3}, 10^{cm^3}, 20^{cm^3}, étendus à 200^{cm^3} à peu près, afin de pouvoir contrôler si la concentration pouvait avoir quelque influence fâcheuse.

» Enfin, nous avons, dans une dernière série de dosages, prélevé 80^{cm^3} de la liqueur calcique, afin d'augmenter la teneur en chaux, et voir si dans de telles conditions, cette dernière n'était pas entraînée d'une façon appréciable par le précipité de snlfate de strontiane.

» Voici les résultats obtenus :

	Baryte.	Strontiane.	Chaux.
5^{cm^3} de liqueur renferment	0,0565	0,0368	0,0157
Chiffres fournis par la méthode exposée :			
sur 5^{cm^3}	0,0575	0,0353	0,0163
sur 10^{cm^3}	0,1162	0,0705	0,0310
sur 20^{cm^3}	0,2300	0,1432	0,0604
sur 20^{cm^3} pour la baryte et la strontiane et sur 80^{cm^3} pour la chaux...........	0,2287	0,1419	0,2580

» On voit, par l'examen de ce petit Tableau, que les teneurs trouvées ont augmenté presque mathématiquement et que, par conséquent, le procédé décrit fournit des résultats très satisfaisants, en un temps très court et sans difficulté opératoire.

» Il est évident que cette méthode peut parfaitement s'appliquer à la recherche et à la séparation qualitative des alcalis terreux, après leur précipitation en bloc par le carbonate d'ammoniaque, et redissolution dans l'eau chlorhydrique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation des éthers acétyléniques avec les alcools*. Note de M. **Ch. Moureu**, présentée par M. H. Moissan.

« J'ai montré dernièrement, en commun avec M. Delange, que les acides acétyléniques fixaient 1^{mol} d'eau sous l'influence des alcalis à l'ébullition, en donnant des acides β-cétoniques. En vue d'éclaircir le mécanisme de cette hydratation, j'ai pensé qu'il y aurait intérêt à connaître tout d'abord le mode d'action des alcoolates alcalins sur les mêmes composés, et c'est ainsi que j'ai été conduit à faire réagir sur les éthers acétyléniques les alcools sodés, en solution dans l'alcool correspondant et en l'absence d'eau.

» Il résulte de mes expériences qu'il se forme ainsi des produits de condensation résultant de l'addition pure et simple d'alcool aux éthers

acétyléniques. La présente Note a spécialement pour objet la condensation du phénylpropiolate de méthyle avec l'alcool méthylique, cas particulier dont j'ai fait une étude approfondie.

» Lorsqu'on traite le phénylpropiolate de méthyle par le méthylate de sodium en solution méthylique, une vive réaction se déclare presque aussitôt, qui colore légèrement le mélange et provoque rapidement l'ébullition de l'alcool. Suivant les conditions dans lesquelles on opère, l'éther acétylénique peut fixer 1^{mol} ou 2^{mol} de méthanol.

» I. Fixation de 2^{mol} d'alcool méthylique sur le phénylpropiolate de méthyle. — L'éther acétylénique ($27^{g},7$) est ajouté avec précaution à une solution de méthylate de sodium dans l'alcool méthylique (4^{g} de sodium dans 92^{g} d'alcool méthylique absolu). Après avoir chauffé le mélange à reflux pendant 15 heures, on l'introduit dans des tubes scellés, que l'on maintient ensuite au voisinage de 125° pendant 4 heures. La liqueur ainsi obtenue, limpide et à peine colorée, est versée peu à peu dans un excès d'eau glacée, et le tout est immédiatement agité avec de l'éther. On décante la couche éthérée, et, après l'avoir lavée à l'eau et séchée très soigneusement sur le sulfate de soude anhydre, on évapore l'éther et l'on distille le résidu dans le vide.

» *Acétal diméthylique du benzoylacétate de méthyle*

$$C^6H^5 - C(OCH^3)^2 - CH^2 - CO^2CH^3.$$

La majeure partie de ce résidu passe, après rectification, à 146°-147° sous 16^{mm}, sous la forme d'une huile incolore, fortement réfringente, et possédant une odeur agréablement aromatique; $N_D = 1,5004$ à 21°; $D_0^{21} = 1,112$. D'après sa composition centésimale et son poids moléculaire déterminé par la cryoscopie, ce liquide répond à la formule brute $C^{12}H^{16}O^4$ (soit $C^6H^5 - C \equiv C - CO^2CH^3 + 2CH^4O$). Nous allons montrer que toutes ses propriétés l'identifient complètement avec l'acétal diméthylique du benzoylacétate de méthyle.

» *a.* La réfraction moléculaire concorde très exactement avec la constitution supposée.

» *b.* Si l'on traite le produit, en solution alcoolique, par quelques gouttes de solution étendue de chlorure ferrique, la liqueur obtenue, d'abord à peine jaunâtre, rougit progressivement jusqu'au rouge vif (au bout de 1 heure). Ce fait se conçoit aisément: l'acidité du sel ferrique, si faible soit-elle, a suffi à hydrolyser la fonction acétal, et l'éther β-cétonique qui en résulte, à mesure qu'il est mis en liberté, colore en rouge la solution de sel ferrique.

» *c. Acide* $C^6H^5 - C(OCH^3)^2 - CH^2 - CO^2H$. — En saponifiant le produit par la soude aqueuse (à 12 pour 100) à froid, on obtient de belles aiguilles incolores, dont l'analyse concorde avec la formule $C^6H^5 - C(OCH^3)^2 - CH^2 - CO^2Na + 5H^2O$. L'acide correspondant (beaux prismes blancs) s'isole en traitant à 0° le sel alcalin par la quantité calculée d'acide sulfurique dilué, et en agitant la liqueur avec de l'éther.

» Il s'altère lentement, dès la température ordinaire, en perdant de l'anhydride carbonique, et en dégageant une odeur aromatique de plus en plus forte; la décomposition s'accélère avec la température et est très rapide vers 95°. L'odeur aromatique observée est due à la production d'une huile qui passe à la distillation vers 94° sous 23^{mm}, et qui, d'après l'analyse élémentaire et ses réactions, est constituée par un mélange de

deux produits : l'acétal diméthylique $C^6H^5 - C(OCH^3)^2 - CH^3$ et le α-méthoxystyrolène $C^6H^5 - C(OCH^3) = CH^2$.

» *d. Méthoxystyrolène* $C^6H^5 - C(OCH^3) = CH^2$. — Cette huile, en effet, sous l'action du chlorure d'acétyle en présence de pyridine, fournit un liquide aromatique bouillant sans décomposition à 197° (corr.) sous la pression normale ($D_0 = 1,0158$; $n_D = 1,3958$ à 21°), et dont la composition élémentaire est celle du méthoxystyrolène. Ce nouveau corps, hydrolysé par l'acide sulfurique à 5 pour 100, se transforme en acétophénone $C^6H^5 - CO - CH^3$, qui a été caractérisée par son point d'ébullition, son point de fusion et celui de sa semi-carbazone.

» II. Fixation de 1^mol d'alcool méthylique sur le phénylpropiolate de méthyle. — Si l'on opère à la température d'ébullition du mélange réagissant (éther acétylénique, méthylate de sodium, alcool méthylique), on obtient constamment, quelles que soient les proportions relatives des corps mis en œuvre, à côté d'un très grand excès de l'éther diméthoxylé qui vient d'être décrit, de petites quantités de l'éther monométhoxylé

$$C^6H^5 - C(OCH^3) = CH - CO^2CH^3.$$

» La présence de ce dernier est attestée par l'analyse et la saponification du produit; l'acide monométhoxylé $C^6H^5 - C(OCH^3) = CH - CO^2H$ est facile à séparer de l'acide diméthoxylé, grâce à sa faible solubilité dans l'éther et l'alcool méthylique. Il se présente au microscope en parallélogrammes plus ou moins allongés; il se décompose lentement à partir de 160°, et presque instantanément vers 190°, en gaz carbonique et méthoxystyrolène identique à celui dont il a été parlé plus haut.

» Cet acide est donc l'acide α-méthoxycinnamique encore inconnu

$$C^6H^5 - C(OCH^3) = CH - CO^2H.$$

» Dans le même ordre d'idées, nous rappellerons que Nef a obtenu l'ω-éthoxystyrolène $C^6H^5 - CH = CH(OC^2H^5)$ en chauffant le phénylacétylène avec de l'alcool en présence de potasse caustique solide (*Lieb. Annal.* 1899), et que Ruhemann et ses élèves, en traitant le phénylpropiolate d'éthyle par divers phénols sodés, ont donné naissance à des dérivés cinnamiques, tels le composé $C^6H^5 - C(OC^6H^5) = CH - CO^2C^2H^5$ (*Chem. Soc.*, 1900-1901).

» *Résumé.* — Le phénylpropiolate de méthyle peut fixer, sous l'action du méthylate de sodium, 2^mol ou 1^mol d'alcool méthylique, par saturation totale ou partielle de la fonction acétylénique. Les composés nouveaux ainsi formés se rattachent aux acides benzoylacétique et cinnamique. Nous ajouterons que le rendement est en général voisin des $\frac{4}{5}$ du rendement théorique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la constitution du cyanure d'allyle.* Note de M. R. **Lespieau**, présentée par M. Haller. (Extrait.)

« Le cyanure d'allyle provenant de l'action à froid du cyanure de potassium sur le bromure d'allyle, il serait naturel de l'écrire

$$CH^2 = CH - CH^2 - CAz;$$

cependant, à l'heure actuelle, cette formule n'est point admise, on en préfère une autre, $CH^3 - CH = CH - CAz$, proposée par Kekulé et confirmée par le fait que la fixation de brome sur le cyanure d'allyle fournirait le nitrile $CH^3 - CHBr - CHBr - CAz$ (Palmer, *American chemical Journal*, t. XI, p. 89)...

» Ayant repris ces recherches, j'ai obtenu des résultats très différents :

» J'ai fait agir 84^g de brome parfaitement sec sur 39^g de cyanure d'allyle desséché par distillation sur l'anhydride phosphorique; les deux corps étaient fortement dilués dans du chloroforme pur; la température, pendant les 9 heures que dura l'addition, fut maintenue entre $-14°$ et $-10°$. (Avec des corps moins secs, entre $+10$ et $+30$, on obtient qualitativement les mêmes résultats que ci-dessous.)

» Il s'est fait un peu d'acide bromhydrique; à la distillation, sous 13^{mm}, il se produisit 5^g de résidu carbonisé; deux fractions s'indiquèrent nettement : 1° de 60° à 100°, 2° de 125° à 135° (environ 45^g). De cette dernière j'ai isolé 40^g d'un nitrile bouillant de 138°,5 à 139° sous 20^{mm},5, présentant toutes les propriétés du composé

$$CH^2Br - CHBr - CH^2 - CAz$$

que j'ai précédemment décrit (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1265).

» En particulier, saponifié par l'acide chlorhydrique, il donne l'acide

$$CH^2Cl - CHBr - CH^2 - CO^2H,$$

tandis qu'avec l'acide bromhydrique, on a très nettement l'acide

$$CH^2Br - CHBr - - CH^2 - CO^2H$$

fondant à 50°.

» Quant à la portion, assez abondante, qui passe de 60° à 100°, je ne crois pas qu'elle renferme, du moins en quantité sérieuse, le nitrile $CH^3 - CHBr - CHBr - CAz$; elle paraît bien plutôt être un mélange de produits de substitution monobromés du cyanure d'allyle : son contact produit des brûlures douloureuses ; si on la fractionne de 5° en 5° à la distillation et qu'on fasse l'étude cryoscopique de ces diverses portions, on trouve des nombres variant de 150 à 160; les acides qu'on en tire par saponification m'ont donné le nombre 165 à la cryoscopie, ce qui correspond exactement à $C^4H^5BrO^2$.

» Je crois donc pouvoir, à la suite de ces recherches, considérer le cyanure d'allyle comme répondant bien à la formule

$$CH^2 = CH - CH^2 CAz. »$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des quinones-dicétones.* Note de M. **Œchsner de Coninck**, présentée par M. H. Moissan.

« J'ai montré récemment que l'attaque de l'acide chrysophanique par un excès d'acide sulfurique, à chaud, fournissait une certaine quantité d'anhydride carbonique et une très forte proportion de gaz sulfureux se dégageant brusquement vers la fin de la réaction. Or, d'après les recherches de Liebermann et de O. Fischer, l'acide chrysophanique est une dioxyméthylanthraquinone; il m'a donc semblé intéressant d'étudier l'action de SO^4H^2 sur d'autres quinones en me plaçant dans les mêmes conditions expérimentales.

» *Anthraquinone.* — J'ai fait l'expérience avec un échantillon d'anthraquinone du commerce. Celle-ci présente une très grande résistance; il se dégage une certaine quantité de CO^2, puis le gaz sulfureux apparaît et se dégage brusquement.

» Le résultat a été le même avec un échantillon pur et bien cristallisé d'anthraquinone.

» *Alizarine.* — L'expérience a été faite avec de l'alizarine du commerce et avec de l'alizarine purifiée et sublimée.

» Les résultats ont été conformes aux précédents. J'ai remarqué, toutefois, que l'alizarine est un peu moins résistante que l'anthraquinone.

» *Purpurine.* — La purpurine, commerciale ou purifiée, se comporte comme l'alizarine; à peu près aussi résistante que cette dernière, elle est moins résistante que l'anthraquinone à l'action de SO^4H^2 en excès.

» *Phénanthrènequinone.* — Cette quinone présente une résistance remarquable; puis elle fournit peu à peu CO^2, et, vers la fin, le dégagement de SO^2 devient très abondant.

» *α-Naphtoquinone.* — Elle se comporte, d'une manière générale, comme les autres quinones étudiées.

» En réfléchissant à ces résultats fournis par toute une série de dérivés, j'ai été amené à penser que la molécule de ces quinones-dicétones, quinones-phénols, etc., se coupe, à une température donnée, et sous l'action puissante de SO^4H^2, entre les groupements (CO) et les groupements benzéniques, substitués ou non; ensuite, ces derniers groupements se décomposent et agissent par leurs groupes (CH) sur l'acide sulfurique qui est

alors énergiquement réduit. Ainsi peut s'expliquer le dégagement brusque et très abondant de SO^2 que j'ai observé dans presque toutes mes expériences.

» L'alizarine et la purpurine sont sensiblement moins résistantes que l'anthraquinone; ce fait n'est pas isolé; je l'ai rencontré en étudiant, au même point de vue, d'autres fonctions aromatiques. Il peut s'expliquer en remarquant que *toute substitution dans une molécule aromatique diminue la stabilité de celle-ci*. Je développerai ce point dans un Mémoire plus étendu. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les matières albuminoïdes du grain de maïs.* Note de MM. **Donard** et **Labbé**, présentée par M. A. Ditte.

« Nous avons décrit, dans une Note précédente, les propriétés spéciales de la maïsine, matière albuminoïde extraite du maïs au moyen de l'alcool amylique bouillant.

» Les quantités de maïsine ainsi extraites restent toujours inférieures aux teneurs du maïs en zéïne, indiquées par Ritthausen. Il y a lieu de penser qu'il existe simultanément dans le grain de maïs diverses matières albuminoïdes plus ou moins analogues. Nous avons fait le dosage complet de ces albuminoïdes dans le grain de maïs et nous avons reconnu ainsi qu'ils étaient en plus grande quantité que Ritthausen ne l'avait trouvé.

» Pour déterminer la teneur du grain de maïs en matières albuminoïdes totales, nous avons utilisé la propriété la plus générale des albumines du groupe des glutens de céréales qui est leur solubilité dans l'alcool potassique. Nous avons soumis à une longue agitation à froid répétée à diverses reprises avec de nouveaux liquides de lavage alcoolo-potassiques, du maïs blanc préalablement déshuilé et desséché, et contenant alors, d'après le dosage en azote, 14,62 pour 100 de matières azotées totales.

» 20^g de maïs ont été agités 8 heures consécutives avec 200^{cm^3} d'alcool à 70°, contenant 3^g de KOH par litre, et cette opération a été recommencée quatre fois avec d'égales quantités du liquide potassique.

» La quantité de matières organiques solubilisées était fournie par l'extrait des liquides de lavage complétés à un volume donné, diminué du poids des cendres dans chaque cas. On a obtenu ainsi 9,84 pour 100 de matières albuminoïdes. Il y a donc dans le maïs 4,78 pour 100 de matières azotées qui ne sont pas des albumines, ou du moins des albumines ayant les propriétés des glutens.

» D'autre part, la composition des 9,84 pour 100 des matériaux albuminoïdes a été établie de la façon suivante :

» *a*. La maïsine du mélange étant exclusivement soluble dans l'alcool amylique à chaud, la masse totale ainsi traitée à trois reprises successives a abandonné un poids correspondant à 5,27 pour 100 de maïsine dans le grain de maïs.

» *b*. L'alcool éthylique, bon dissolvant de la maïsine, dissout aussi d'autres albumines, mais non pas la totalité de celles du maïs. Si l'on traite le même maïs par l'alcool à 90°, on obtient 6,90 pour 100 d'albumine solubilisée.

» Nous sommes ainsi amenés à admettre que l'albumine du grain de maïs est un mélange de trois matières albuminoïdes distinctes, au moins.

Solubles dans l'alcool potassique étendu:
- La maïsine α, soluble dans l'alcool amylique;
- La maïsine β, insoluble dans l'alcool amylique et soluble dans l'alcool éthylique à 90°;
- La maïsine γ, insoluble dans l'alcool amylique et insoluble dans l'alcool éthylique à 90°.

» On peut obtenir séparément ces trois maïsines d'un même échantillon de maïs.

» 20g de maïs épuisés par l'alcool amylique donnent une masse correspondant à 5,27 pour 100 de maïsine α. Le même maïs épuisé à nouveau par l'alcool éthylique à 90° donne 1,43 pour 100 de maïsine β, alors que par différence le même échantillon accusait 1,60 pour 100.

» Épuisé finalement par l'alcool potassique, à quatre reprises consécutives de huit heures d'agitation chacune, il abandonne encore 2,2 pour 100 de maïsine, alors que le dosage par différence n'en accusait que 1,61 pour 100.

» Si, *en résumé*, on ramène ces chiffres au maïs naturel, sa teneur en ces diverses variétés de maïsine est la suivante :

Matières azotées totales (par l'azote)...........	11,86	pour 100
Maïsine α,.................................	4,82	»
Maïsine β...............................	1,32	»
Maïsine γ.................................	1,33	»
Matières azotées non extractibles...............	4,90	»

» La maïsine β, qu'on peut obtenir aisément en traitant par l'alcool à 90° du maïs ou du résidu d'amidonnerie de maïs préalablement épuisé pendant 6 à 7 heures à l'alcool amylique, est une matière tout à fait analogue comme aspect et propriétés à la maïsine α. Mais elle est moins riche en azote. Sa composition centésimale est la suivante : C : 55,50; H : 7,85; O (par diff.) : 20,73; Az : 14,58; Soufre : 0,62; Cendres : 0,72. Elle est insoluble dans l'alcool amylique bouillant à la pression ordinaire; cependant, sous l'influence d'une ébullition très prolongée, elle se dissout peu à peu dans ce solvant, dans la proportion des $\frac{5}{6}$ environ. Elle est transformée de cette

façon en une matière de propriétés identiques à la maïsine α. Ces faits, et divers autres que nous publierons prochainement, nous amènent à penser qu'il n'y a, entre les diverses maïsines que des différences très faibles de constitution, comme par exemple des degrés d'hydratation différents. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Emploi de la bombe calorimétrique pour démontrer l'existence de l'arsenic dans l'organisme.* Note de M. **Gabriel Bertrand.**

« Dans un Mémoire paru il y a peu de temps [1], j'ai réussi à expliquer les contradictions qui se sont élevées entre les chimistes, nombreux et habiles, qui se sont occupés de la question de l'arsenic normal. J'ai montré que, jusque-là, aucune des expériences, du moins sous la forme où on les avait publiées, ne contenait de preuves définitives, ni de l'absence, ni de l'existence de ce métalloïde chez les animaux et les plantes.

» Les quantités d'arsenic qui existent à l'état normal dans les tissus sont en général trop petites pour qu'on puisse les découvrir avec certitude à l'aide des méthodes alors en usage. D'autre part, les réactifs incomplètement purifiés introduisent toujours des traces d'arsenic au cours des expériences.

» Dans ces conditions, si l'on opère sur un organe facile à détruire, et, par suite, qu'on emploie peu de réactifs, l'arsenic introduit, joint à l'arsenic normal, peut être en quantité trop faible pour être reconnaissable.

» Si, au contraire, on examine un organe résistant beaucoup à la destruction, on est obligé de prendre une plus forte quantité de réactifs : l'impureté s'accumule dans le résidu de l'attaque, et il arrive un moment où, le degré de sensibilité de la méthode de recherche étant atteint, on voit apparaître de l'arsenic. Plus la destruction est difficile, plus on est exposé à trouver de métalloïde.

» C'est en perfectionnant la méthode classique de Marsh, au point de pouvoir déceler aisément un demi-millième de milligramme d'arsenic, et en trouvant des procédés de purification des réactifs qui permissent d'utiliser une méthode aussi sensible, que j'ai rendu possible une bonne démonstration de l'existence normale de l'arsenic dans l'organisme.

» D'assez nombreuses expériences sur des matériaux bien choisis m'ont

---

(1) *Sur la recherche et sur la preuve de l'existence de l'arsenic chez les animaux* (*Ann. de Chimie et de Physique,* 7e série, t. XXVIII, 1903, p. 242-275).

alors forcé d'admettre que l'arsenic existe vraiment à l'état normal chez les animaux et les plantes, et, qu'au lieu d'être localisé dans certains organes, il se rencontre au contraire, sans doute au même titre que le soufre, le fer ou le phosphore, dans tous les tissus de l'organisme. D'après ces expériences, les poils, les ongles, les cornes, et, en général, les tissus kératiniques sont les plus riches de tous; la glande thyroïde, très difficile à détruire, est relativement pauvre.

» Néanmoins, j'ai cru nécessaire de trouver une méthode de démonstration plus précise encore que celle dont je me suis servi. Or, toutes les difficultés actuelles résident dans la destruction, d'ailleurs incomplète, des matières organiques, destruction qui entraîne l'emploi de quantités notables d'acides sulfurique et nitrique, puis de gaz sulfureux, d'hydrogène sulfuré, d'ammoniaque, sans compter l'usage d'objets en verre, de papier à filtrer, etc. J'ai pensé qu'on arriverait peut-être au but désiré, en brûlant, d'une manière intégrale, la substance organique sèche dans un vase clos, tout en platine, en présence d'oxygène pur.

» M. Berthelot avait déjà proposé et mis en pratique l'emploi de sa bombe calorimétrique pour le dosage des divers corps simples contenus dans les composés organiques.

» J'ai essayé si des organes secs, d'origine animale ou végétale, subiraient, malgré leur structure et leur richesse en sels alcalins, une combustion aussi complète que des composés organiques définis, et si, après cette combustion, on pourrait retrouver les traces d'arsenic qui y étaient contenues. Le succès de mes expériences a été si complet (1) que je considère aujourd'hui l'emploi de la bombe de M. Berthelot comme absolument indiqué dans tous les cas où il s'agira de la recherche et du dosage de très petites quantités d'un élément quelconque contenu dans un organe.

» L'allumage de la substance est assuré, d'après un artifice de M. Berthelot, à l'aide d'une mèche de fulmi-coton, prise dans une boucle du fil de platine au travers duquel on envoie le courant électrique. Mais ici, on doit prendre du fulmi-coton préparé avec des acides absolument purs. S'il est nécessaire, on accumule dans la bombe le produit de plusieurs combustions.

« Celles-ci terminées, on transvase le contenu de la bombe dans une capsule, et l'on évapore à sec avec précaution pour chasser l'acide nitrique dû à la combustion partielle de l'azote; on reprend le résidu par quelques gouttes d'acide sulfurique et un peu d'eau, et on introduit directement la solution dans l'appareil de Marsh.

---

(1) La bombe en platine donne seule des résultats exacts; avec les bombes émaillées, on introduit toujours des traces d'arsenic.

» Avec du camphre ou du sucre purs, on n'obtient pas la plus petite trace d'enduit arsenical; au contraire, quelques grammes d'écaille de tortue de mer, d'éponge, de blanc ou de jaune d'œuf, etc. suffisent à donner des anneaux d'arsenic très nets.

» Ces résultats, d'une méthode très simple et très précise, vérifient ceux que j'avais déjà publiés et lèvent tous les doutes concernant l'existence normale de l'arsenic dans l'organisme. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de la température sur la production d'hydrogène sulfuré par les matières albuminoïdes, les extraits d'organes animaux et les extraits de levure de bière, en présence du soufre.* Note de MM. **J.-E. Abelous** et **H. Ribaut**, présentée par M. Bouchard.

« Dans une Communication précédente, nous avons montré que l'on pouvait soumettre des solutions d'albumine, ou des extraits de foie de cheval et des extraits de levure de bière, à la température de 100° et même de 120°-130°, sans leur faire perdre la propriété de dégager de l'hydrogène sulfuré à froid en présence de soufre, en milieu légèrement acide.

» Nous avons étudié l'action de diverses températures sur l'activité de cette réaction, afin d'en établir la courbe en fonction de la température.

» Nous nous sommes servis d'albumine desséchée, d'extrait de foie de cheval et d'extrait hydro-alcoolique de levure de bière.

» 1° *Albumine.* — On broie, dans un mortier, 1g d'albumine desséchée avec 25cm³ d'eau distillée, 1g de soufre lavé et 0cm³,5 d'acide tartrique à $\frac{1}{10}$ (1).

» Un tel mélange est introduit dans un ballon maintenu par un bain-marie pendant 2 heures, aux températures de 45°, 60°-62°, 80°, 95°. Pendant tout ce temps un courant de gaz inerte, azote ou hydrogène pur, entraîne l'hydrogène sulfuré formé, dans une solution d'iode centinormale. On apprécie la quantité de H^2S formé par le dosage de l'iode restant, par l'hyposulfite de soude. Voici les résultats obtenus :

	H^2S formé.
	mg
A 45°	0,561
A 61°-62°	0,612
A 80°	0,710
A 95°	0,833

(1) L'acidification du mélange est nécessaire pour éviter la production de H^2S, due à l'action de l'alcali du verre sur le soufre.

» 2° On répète l'expérience avec de l'extrait de foie de cheval préparé par macération de 100g de foie pulpé dans 100g d'une solution de fluorure de sodium à 2 pour 100. Cette macération, après avoir été abandonnée à 40° pendant 24 heures, est filtrée.

» 10cm³ du filtrat sont mélangés à 1g de soufre lavé. On ajoute 20cm³ d'eau distillée et 0cm³,5 d'acide tartrique au $\frac{1}{10}$.

» *Résultats :*

	H^2S formé.
	mg
A 45°	0,740
A 63°	0,986
A 80°	1,27
A 95°	1,56

» Enfin, dans une dernière série d'expériences, nous avons étudié l'action de la température sur de l'extrait hydro-alcoolique de levure de bière, préparé par le procédé indiqué par De Rey-Pailhade pour extraire ce qu'il appelle le *philothion*.

» 10cm³ de cet extrait filtré et limpide étaient additionnés de 1g de soufre et de 20cm³ d'eau. L'extrait de levure étant franchement acide, il n'était pas nécessaire d'ajouter de l'acide tartrique comme dans les cas précédents.

» *Résultats :*

	H^2S formé.
	mg
A 45°	0,416
A 65°	0,595
A 80°	0,782
A 95°	1,130

» En présence de ces faits il était indiqué d'étudier l'influence de températures plus élevées.

» On introduit dans une ampoule 10cm³ d'extrait de levure, 1g de soufre et 20cm³ d'eau. On fait le vide, on remplit l'ampoule par un gaz inerte, puis on fait le vide de nouveau. On scelle à la lampe, et on laisse dans l'autoclave à 125° le mélange pendant 1 heure 30 minutes. Au bout de ce temps on introduit le contenu de l'ampoule dans un ballon plongé dans un bain-marie d'eau bouillante, en opérant dans un courant de gaz inerte qui balaie l'hydrogène sulfuré formé. Le mélange est ainsi traité pendant 30 minutes au bain-marie bouillant. Le résultat est le suivant :

	H^2S formé.
A 95°	1mg,10
A 125°	2mg,30

» On voit que la production de H^2S, dans ces trois séries d'expériences, croît avec la température. Ces faits sont absolument contraires à l'hypothèse d'un ferment soluble hydrogénant le soufre. Des expériences ultérieures pourront seules expliquer le mécanisme de la production d'hydro-

gène sulfuré. Mais, d'ores et déjà, on peut conclure que le philothion en tant qu'hydrogénase n'existe pas. »

PHYSIOLOGIE. — *Recherches sur l'immunité naturelle des Vipères et des Couleuvres.* Note de M. C. PHISALIX, présentée par M. Edmond Perrier.

« En 1781, Fontana, après avoir fait mordre des Vipères entre elles, ou leur avoir inoculé du venin avec une lancette, arrivait à cette conclusion que « le venin de la Vipère n'est point un poison pour son espèce ». Duméril, Guyon, Viaud-Grand-Marais, Waddell ont répété ces expériences et sont arrivés au même résultat.

» D'autres expérimentateurs comme Mangili, Cl. Bernard, Weir-Mitchell, Fayrer affirment que les Serpents peuvent être empoisonnés par leur venin; seulement la mort serait très tardive : dans les expériences de Weir-Mitchell, elle survenait dans un délai de 36 heures à 14 jours. Waddell, critiquant les expériences de Weir-Mitchell, attribue la mort tardive des Crotales à une septicémie ou à d'autres causes accidentelles. Dans 21 expériences faites avec le venin de Cobra, cet auteur a toujours constaté le même fait : « le Cobra inoculé avec son propre venin n'éprouve aucun » symptôme d'empoisonnement ».

» C'est pour élucider la cause de ces contradictions que j'ai entrepris de nouvelles expériences.

» Voici comment j'ai procédé : du venin sec de Vipère est dissous dans l'eau salée physiologique au titre de 1 pour 100, et la solution est injectée, à doses progressivement croissantes, dans la cavité péritonéale de Vipères ou de Couleuvres. Jusqu'à la dose de 40^{mg}, le venin ne produit pas de troubles appréciables. A partir de 45^{mg} jusqu'à 60^{mg}, on commence à observer des troubles chez l'animal inoculé. Ils consistent dans une sorte de torpeur qui rend le serpent moins sensible aux excitations, plus paresseux à se mouvoir et moins actif dans ses mouvements.

» Cet état de torpeur somnolente peut durer plusieurs jours avec quelques intervalles de réveil relatif pendant lesquels le reptile se déplace lentement. On observe des contractions spasmodiques du rectum et de l'anus, et des émissions abondantes d'urine.

» Puis, peu à peu, les accidents s'atténuent, l'animal redevient plus vigoureux et plus vif; au bout de 4 à 5 jours il a repris ses allures habituelles. Pour déterminer sûrement la mort, il faut arriver aux doses massives de 100^{mg} à 120^{mg}.

» Les accidents évoluent alors plus rapidement. Au bout d'une heure, il y a diminution de la sensibilité et faiblesse musculaire, la respiration est ralentie. Bientôt, les

symptômes s'aggravent, la parésie augmente, le corps reste étendu, flasque, et réagit à peine aux excitations; la sensibilité et le mouvement disparaissent en commençant par l'extrémité caudale. La respiration devient de plus en plus rare, et l'animal meurt par arrêt respiratoire, le cœur continuant à battre. La survie est de 20 à 30 heures.

» A l'autopsie, on trouve un peu d'extravasation sanguinolente autour du foie et le long de l'aorte; cependant, les globules rouges sont intacts et l'hémoglobine ne diffuse pas. L'expérience directe m'a montré, d'autre part, qu'une solution de venin à 1 pour 100 dans l'eau salée n'a aucune influence sur les globules de Vipères ou de Couleuvres lavés ou non lavés.

» D'après l'évolution des symptômes, il est évident que le système nerveux est frappé par le venin; mais on pourrait croire, si l'on en juge par la dose énorme de poison nécessaire à produire les premiers phénomènes d'intoxication, que ce système nerveux possède une très grande résistance; il n'en est rien. Si, au lieu d'inoculer le venin sous la peau ou dans l'abdomen, on l'introduit dans la cavité cranienne, il suffit de doses très faibles pour déterminer l'empoisonnement. J'ai fait l'expérience sur la Couleuvre à collier. Avec une fine canule, introduite par le trou occipital, j'injecte quelques gouttes d'une solution concentrée de venin. Or, tandis que chez des Couleuvres témoins, inoculées dans les mêmes conditions, mais avec de l'eau salée, il ne se manifeste aucun trouble, les Couleuvres qui ont reçu de 2^{mg} à 4^{mg} de venin sont immédiatement prises d'accidents caractéristiques. Tout d'abord, c'est un tremblement généralisé que l'on perçoit à la main, dès que le venin a touché les centres nerveux. Puis les muscles s'affaiblissent et leurs mouvements sont incoordonnés, de telle sorte que l'animal posé à terre ne peut fuir; dès qu'il lève la tête, celle-ci est agitée de petits tremblements et retombe bientôt affaissée sur le sol. Quelquefois, il y a de l'emprostotonos. La respiration, très ample au début, ne tarde pas à s'affaiblir; elle devient rare et intermittente. La parésie augmente rapidement, et, au bout de quelques heures, la couleuvre envenimée est absolument flasque; les réflexes sont faibles et limités. Cet état peut durer pendant plusieurs jours, et se termine le plus souvent par la mort.

» A l'autopsie, on trouve une vive inflammation des méninges, surtout au niveau des hémisphères cérébraux. Ces faits sont à rapprocher de ceux que MM. Roux et Borrel ont constatés avec la toxine tétanique, et c'est là un nouveau point d'analogie entre les toxines et les venins.

» Il résulte, des expériences précédentes, que, chez la Vipère et la Couleuvre, les symptômes d'empoisonnement sont sensiblement les mêmes, que le venin soit introduit dans le péritoine ou dans la cavité cranienne. Mais, dans le premier cas (injection intra-péritonéale), il faut 25 fois plus de venin pour produire le même résultat. Il est donc certain que la plus grande partie du poison n'arrive pas aux centres nerveux. Que devient-il? C'est ce que j'examinerai dans un prochain travail.

» *En résumé,* l'immunité naturelle des Vipères et des Couleuvres n'est pas absolue; si elle est très élevée (500 à 600 fois plus grande que celle du cobaye) quand le venin pénètre par la voie cutanée ou péritonéale, elle est beaucoup plus faible (elle n'est plus que 25 à 30 fois plus grande que celle du cobaye) quand le venin est mis directement en contact avec le cerveau.

Une Vipère pourrait donc être tuée dans un combat avec une de ses semblables si les crochets venimeux pénétraient dans le crâne; mais, en raison de la dureté des os, cette éventualité doit être, sinon impossible, du moins extrêmement rare, et l'on peut admettre l'aphorisme de Fontana en le modifiant de la manière suivante : « Le venin de la Vipère n'est pas un poison » pour son espèce » *dans les conditions naturelles de l'inoculation.*

» S'il en était autrement, l'arme qui sert à procurer la nourriture de l'individu deviendrait un instrument pour la destruction de l'espèce; l'expérience et l'observation s'accordent pour montrer que la Vipère ne fait pas exception aux lois générales de la Biologie. »

ZOOLOGIE. — *Sur la spermatogenèse des Crustacés Décapodes.* Note de M. **Alphonse Labbé**, présentée par M. Yves Delage.

« Voici le résumé succinct des résultats que m'a donnés l'étude de la spermatogenèse chez les Décapodes (*Homarus, Palinurus, Galathœa, Eupagurus, Porcellana, Maia, Stenorhynchus, Inachus, Carcinus,* Cancer, etc.), à l'exception des *Caridœ* et d'*Astacus*, faite au laboratoire de Roscoff.

» *Divisions maturatives.* — Rien n'autorise à affirmer, comme le fait Sabatier, l'origine conjonctive des spermatogonies. Les divisions des spermatocytes se suivent rapidement, mais sont précédées d'un long stade *synapsis,* dans lequel le filament nucléinien est déroulé, quoique condensé à un pôle. Les tétrades s'organisent par une première division longitudinale, et une deuxième division qui me paraît être également longitudinale. Le centrosome n'est pas visible aux pôles du fuseau. Le nucléole libéré à la première division persiste dans le cytoplasme, jusqu'à la spermatide.

» *Transformations de la spermatide.* — Les phénomènes de transformation de la spermatide en spermatozoïde peuvent être résumés ainsi :

» *a.* Apparition dans le cytoplasme de la spermatide, à côté du noyau, d'une vésicule (*vésicule interne*) plus colorable que le reste du cytoplasme; cette vésicule grandit, refoule le noyau, se creuse d'un canal (*canal acrosomien*) par la convergence de deux invaginations, l'une distale, l'autre proximale par rapport au noyau; cette vésicule prend la forme, suivant les genres, d'une sphère, d'une amphore, d'une coupe ou d'un cylindre. — *b.* Disparition presque complète du cytoplasme qui ne persiste que sous forme de *prolongements radiés* partant d'un anneau au-dessus du noyau. — *c.* Persistance de la membrane cellulaire de la spermatide, sous la forme d'une *vésicule externe* qui peut se dédoubler, se cliver, ou présenter des étranglements, c'est-à-dire qui peut revêtir les formes les plus variées suivant les espèces étudiées. — *d.* Apparition d'*anneaux mitochondriens* avec grains mitochondriens, à des places déterminées autour de la vésicule interne. — *e.* Persistance du noyau au-dessous des prolongements radiés et de la vésicule interne. — *f.* Enfin, apparition entre le noyau et le fond de la

vésicule interne d'une petite éminence (tigelle des anciens auteurs) qui croît en remontant plus ou moins haut dans le canal acrosomien et que j'appellerai l'*appareil acrosomien :* cet appareil se trouve constitué, dans la règle, d'une base en forme de ligne ou d'angle trièdre, vivement colorable par les colorants basiques, et d'un petit cylindre achromatique au haut duquel on reconnaît une pointe conique fortement chromatique : tout cet acrosome se colore plus énergiquement que la chromatine.

» On reconnaîtra, avec quelques détails de plus, dans ce bref énoncé, les descriptions déjà données du spermatozoïde des Décapodes par Gilson et Hermann. Cet ensemble compliqué de vésicules, de coupoles, de tigelles avait donné aux spermies de ces animaux une place à part, et l'on n'aurait su y reconnaître les organes ordinaires du spermatozoïde des autres animaux. C'est qu'en effet, on n'avait pas trouvé les spermatozoïdes mûrs définitifs, qui sont bien différents de la description précédente.

» Chez *Homarus,* le spermatozoïde mûr est formé d'un appareil acrosomien, court, semblable à celui que je viens de décrire; d'un anneau cytoplasmique d'où partent les trois prolongements radiés, et d'un noyau longuement cylindroïde. Chez *Maia,* le spermatozoïde mûr est à peu près semblable, sauf que l'appareil acrosomien est long et aigu, et le noyau vésiculeux. Dans les autres genres que j'ai étudiés, la forme du spermatozoïde varie peu et ne diffère de ces deux types extrêmes que par des différences de détail. Je puis affirmer que les descriptions faites jusqu'ici des spermatozoïdes des Décapodes ne s'appliquent qu'à des spermatozoïdes non mûrs.

» Les transformations qui légitiment cette affirmation se font soit dans les spermatophores, soit dans le corps de la femelle. La fécondation, chez les Brachyures tout au moins, est interne, quoi qu'on en ait pu penser, et, après la copulation, on trouve de nombreux spermatozoïdes, mûrs, entre les œufs. C'est sous la forme que je viens de décrire que se produit la fécondation. Le spermatozoïde, tel qu'on le connaissait, subit deux séries de transformations :

» *a. Une invagination.* L'appareil acrosomien remonte dans le canal acrosomien, jusqu'à ce qu'il arrive à son orifice supérieur, et il entraîne avec lui toute la partie inférieure, c'est-à-dire les prolongements radiés et le noyau. Lorsque l'invagination est complète, le spermatozoïde a sa forme définitive, mais se trouve entouré d'une sorte de *coque* protectrice formée par les vésicules externe et interne. Ce phénomène est facile à voir chez le Homard et le *Maia;*

» *b. Une dévagination* par disparition des enveloppes vésiculaires protectrices. Le résultat est un *spermatozoïde muni d'un acrosome antérieur, un anneau cytoplasmique avec prolongements radiés, et un noyau.* Il y a, du reste, de nombreuses variantes, sur lesquelles je ne puis insister. Chez *Maia*, par exemple, on trouve deux formes de spermatozoïdes, les uns nucléés, les autres anucléés, qui ont une évolution différente.

» Ces phénomènes, quelque étranges qu'ils puissent paraître, sont bien en rapport avec l'immobilité des spermatozoïdes des décapodes; la conden-

sation du cytoplasme, ou mieux de ses parties albumineuses dans la vésicule interne, la corrélation entre l'accroissement de ces vésicules et la disparition du cytoplasme, montrent que cette vésicule a peut-être un rôle nutritif pour le spermatozoïde, qui, par suite de son immobilité dans les spermatophores ou les poches copulatrices, peut attendre longtemps le moment d'entrer en action. Les phénomènes osmotiques me paraissent jouer un rôle considérable dans toute l'histoire des spermatozoïdes des Décapodes, notamment dans le clivage des vésicules externes, dans l'invagination et la dévagination des spermatozoïdes.

» Ces résultats ainsi que les considérations théoriques qui y donnent lieu seront développés dans un Mémoire ultérieur. »

EMBRYOLOGIE. — *Production artificielle de larves géantes chez un Echinide.* Note de M. F.-A. Janssens, présentée par M. Alfred Giard.

« On sait que Jacques Loeb a publié en 1893, dans les *Biological lectures*, de Woods Holl, une méthode pour produire artificiellement des larves doubles à l'aide des œufs d'*Arbacia*.

» Le savant américain fertilise les œufs de cet Échinide dans l'eau de mer normale. Entre 10 à 30 minutes après la fécondation, il transporte les œufs dans l'eau de mer additionnée de 100 pour 100 d'eau douce. Dans ces conditions il voit se former des hernies dont les dimensions atteignent parfois celles de l'œuf lui-même. Il arrive qu'il ne se forme qu'*une* hernie semblable. D'autres fois il s'en forme deux et parfois un grand nombre. Ces hernies persistent après qu'on a remis les œufs dans l'eau de mer normale. Il les appelle *extra-ovat*. D'après Loeb, les deux parties de l'œuf se développent et il se forme ainsi des larves géminées plus ou moins complètes.

» Pendant un séjour à la station de Naples, sur le conseil de M. Curt Herbst, j'ai entrepris de contrôler les conclusions de Loeb et je suis arrivé à des résultats très différents des siens.

» Mon mode opératoire est absolument le même que celui de Lœb, mais j'ai eu toujours bien soin d'*isoler* depuis le premier moment de leur développement les individus dont je voulais poursuivre l'évolution. Il se présente d'ordinaire deux cas. *Ou bien* l'extra-ovat se sépare immédiatement de l'œuf dès son retour dans l'eau de mer normale, et dans ce cas jamais les deux parties ne se développent. *Ou bien* l'extra-ovat reste adhérent à l'œuf. Dans ce dernier cas le sort ultérieur de l'évolution est fonction du degré d'adhérence. Si cette dernière est forte, il ne se produit jamais qu'une seule blastule plus ou moins déformée et monstrueuse. Cette blastule peut donner naissance à une larve *pluteus* qui, elle aussi, sera plus ou moins déformée. Mais il se peut que

l'extra-ovat ne tienne que faiblement à l'œuf, et dans ce cas, après le stade de la morule, il se forme deux blastules différentes qui se séparent après un temps plus ou moins long. Je ne suis pas parvenu à obtenir plus que des gastrules réduites dans ce dernier cas. Le développement ne semble pas aller au delà.

» Au cours de ces recherches de contrôle j'ai constaté que souvent les œufs à hernie sont capables de se souder deux à deux. J'ai isolé de ces œufs agglutinés depuis le premier moment de leur soudure jusqu'à leur transformation en *pluteus* et j'ai trouvé des monstres doubles se compénétrant plus ou moins. Les images sont analogues jusqu'à un certain point à celles qui ont été décrites par Lœb comme provenant d'*un seul* œuf, et par Morgan et Driesch comme jumeaux provenant de deux œufs différents plus ou moins fusionnés.

» Mais il arrive que certains de ces monstres ont des dimensions telles qu'il me parut dès l'abord impossible d'admettre qu'ils provenaient de deux œufs seulement. Je pus observer alors, en y regardant de plus près, un fait très intéressant et qui, à ma connaissance, n'a pas été signalé jusqu'à présent. J'ai trouvé dans l'ovaire d'*Arbacia* un parasite dont je n'ai pu, jusqu'à présent, établir l'identité, mais qui appartient certainement à la grande subdivision des Rhizopodes. Les dimensions de cet animal sont très variables. Il émet d'énormes pseudopodes qui parviennent parfois à englober un œuf entier et à l'introduire dans la masse de l'animal. Il est souvent possible de reconnaître, dans un seul individu, deux, trois ou un plus grand nombre d'œufs encore sphériques. Ces Rhizopodes restent bien vivants dans l'eau de mer normale à côté des œufs qui se développent après la fécondation. Dans l'eau de mer mêlée d'eau douce, ils ne meurent pas immédiatement. Mais, quand on reporte les œufs et les parasites dans l'eau de mer normale, ces derniers se contractent brusquement et meurent. Il arrive souvent que les œufs s'accolent par leurs hernies à ces masses désormais inertes et constituent avec elles des sphères plus ou moins irrégulièrement bossuées. J'ai isolé de ces sphères composées d'un parasite et d'un nombre variable d'œufs. Ce nombre peut aller jusqu'à dix et je suis persuadé qu'il peut le dépasser. Les œufs se développent. Au stade de la morule on voit encore très bien les éminences appartenant à chacun d'eux, Après ce moment, les contours se régularisent et bientôt la sphère plus ou moins régulière se met en mouvement. Les œufs d'*Arbacia* sont encombrés d'enclaves colorées en rouge. Par suite, il est malheureusement impossible d'observer ce qui se passe à ce moment. Toujours est-il que, après 5 à 8 jours, on voit apparaître une larve plus ou moins globuleuse pourvue

d'un système cilié ayant une unité remarquable, d'une bouche et d'un anus. Souvent l'archentéron fait défaut. D'autres fois il n'est pas visible à cause de l'opacité de la larve. Parfois on voit un archentéron en relations avec l'anus, mais n'allant pas jusqu'à la bouche. Dans ce cas on trouve dans ce tube digestif embryonnaire les mêmes parties que dans celui des larves *pluteus* normales. Le squelette fait souvent défaut à ces larves géantes. D'autres fois il est représenté par des baguettes de forme plus ou moins complexe. Dans les larves plus petites le squelette est souvent mieux formé.

» Je n'ai jamais trouvé de monstres doubles ou multiples, ni de larves géantes dans les cultures ne renfermant *pas* de parasites. »

PHYSIOLOGIE. — *Inscription de l'état variable de la tension du fil de l'ergographe; équation du mouvement et expression du travail.* Note de MM. **A. Imbert** et **J. Gagnière**, présentée par M. Marey.

« Voici l'appareil que nous avons employé pour obtenir cette inscription :

» Nous nous sommes servis d'un tambour ordinaire entouré d'un cercle en acier dont le plan est perpendiculaire à celui de la membrane du tambour et qui est fixé à la face métallique de celui-ci; en outre, une mince tige métallique réunit la plaque d'aluminium, collée sur la membrane de caoutchouc, au point du cercle en acier diamétralement opposé à celui auquel la face métallique du tambour est fixée. Le cercle en acier est réuni d'une part à la pièce mobile qui porte le stylet inscripteur du soulèvement et d'autre part au fil qui se rend au médius, de telle sorte d'ailleurs que la tige aboutissant à la membrane du tambour soit dans le prolongement de ce fil. Le tambour entouré du cercle en acier est relié à la manière ordinaire avec un tambour inscripteur. Grâce à cette disposition, toute traction exercée sur le fil déforme le cercle en acier, cette déformation agit en soulevant la membrane du tambour explorateur et le stylet du tambour inscripteur trace sur le cylindre les valeurs successives de cette traction.

» Les tracés, obtenus dans les conditions indiquées dans nos Notes précédentes, montrent que la tension du fil, c'est-à-dire la force motrice, augmente rapidement au début de chaque contraction et atteint un maximum après un temps très court, alors que le soulèvement du poids est encore très minime. Après ce temps, qui est environ de 1 trentième de seconde, la tension du fil baisse, tandis que le poids continue son ascension, mais cette tension ne devient jamais nulle, sauf dans quelques cas où le

poids soulevé est faible (1^{kg}). Après avoir passé par un minimum, la tension augmente de nouveau pour atteindre sa valeur initiale et se maintenir constante pendant toute la durée du soutien, puis elle diminue de nouveau pendant le relâchement musculaire et reprend sa valeur primitive après une série d'oscillations dues à l'élasticité des diverses pièces de l'ergographe.

» Si l'on réalise l'inscription d'une assez longue suite de contractions successives, la fatigue se traduit, sur le tracé de la tension du fil, par des modifications analogues à celles que nous avons décrites antérieurement pour le soulèvement et la force de contraction musculaire : ralentissement dans la vitesse d'augmentation et de diminution de la tension aux diverses périodes d'une même contraction et diminution de la tension maxima du début.

» On peut obtenir simultanément l'inscription du soulèvement du poids, de la force de contraction musculaire et de la tension du fil.

» En appelant M la masse du corps soulevé, l'équation du mouvement réalisé pendant le travail à l'ergographe est

$$(1) \qquad \mathrm{M}\frac{d^2y}{dt^2} = f - \mathrm{M}g.$$

On tire de là :

$$f = \mathrm{M}g + \mathrm{M}\frac{d^2y}{dt^2}.$$

» Or les valeurs successives de f aux diverses époques du mouvement peuvent être mesurées sur nos tracés. Dès lors, connaissant f en fonction du temps t, l'équation (1) peut être intégrée, et la vitesse $\frac{dy}{dt}$ du mobile peut être connue pour chaque instant.

» On peut profiter de l'équation (1) pour étudier le travail effectué pendant la période ascensionnelle du mouvement. En effet, le travail de la force f pendant le déplacement dy sera $f dy$ et le travail total, pendant la durée T du soulèvement, sera

$$\mathrm{T} = \int_0^{\mathrm{T}} f\,dy = \int_0^{\mathrm{T}} \left(\mathrm{M}g\,dy + \mathrm{M}\frac{d^2y}{dt^2}\,dy\right) = \mathrm{M}\left[gy + \frac{1}{2}\left(\frac{dy}{dt}\right)^2\right],$$

car la constante est nulle, puisque, à l'origine, $y = 0$ et que la vitesse du mobile est nulle aussi.

» Nos équations et nos graphiques nous donnent les valeurs successives

de y et de $\frac{dy}{dt}$, et nous permettent ainsi de pénétrer plus intimement dans la question, puisqu'il est possible, non seulement de calculer le travail total entre des limites de temps déterminées, mais d'en connaître la valeur à chaque instant et d'en suivre les variations. »

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques processus de gommification.* Note de M. G. **Delacroix**, présentée par M. Prillieux.

« *Canne à sucre.* — La production de gomme dans la tige de la Canne à sucre est un phénomène qui s'observe fréquemment à la suite de plaies d'insectes, de blessures quelconques, d'affections cryptogamiques, pour lesquelles, le plus souvent d'ailleurs, une plaie d'insecte est la porte d'entrée du champignon. La cause première de cette formation gommeuse n'est pas nettement établie, et il en a été de même jusqu'ici de son mode de formation. C'est ce dernier fait seulement que je veux faire ressortir ici.

» A la suite de l'attaque du Borer (*Diatrœa striatalis*), par exemple, on voit souvent, dans le voisinage de la galerie, la gomme jaune pâle sourdre en très fines gouttelettes, et fréquemment ces régions gommipares montrent une teinte rouge pâle, dont l'apparition semble liée à la réaction de la plante, car on l'observe dans l'attaque de parasites fort divers de la Canne.

» Des coupes transversales, fixées par l'alcool fort et rapidement colorées par le carmin aluné ou le rouge de ruthénium, montrent des suffusions gommeuses abondantes, que l'on voit s'amasser généralement dans le vaisseau annelé qui occupe la pointe du faisceau, et qui ne tarde pas à se déchirer dès que le faisceau grandit.

» L'espace schizogène qui environne le vaisseau de la pointe s'emplit également de gomme. Cependant, il est facile de se rendre compte que ce n'est point là le lieu de formation de cette gomme. Les parois des vaisseaux et aussi parfois des tissus parenchymateux du bois se colorent souvent en jaune brunâtre, mais on ne les voit pas se liquéfier et se transformer en gomme. C'est exclusivement le liber qui est le siège de la gommification. Quand on suit les phases du phénomène depuis son début, on voit les éléments du liber, plus spécialement les cellules annexes, épaissir notablement leur membrane à partir de la région la plus externe du liber.

» Une observation attentive montre que cet épaississement siège dans le cadre intercellulaire. Puis, comme on l'observe dans la gommose des Amygdalées, les cellules s'isolent peu à peu, en même temps que leur membrane propre s'amincit, semblant se liquéfier du côté externe, et la cellule disparaît au milieu de la masse gommeuse.

» Je n'ai pu voir bien nettement comment la gomme arrive à s'épancher à la pointe du faisceau, dans la région du vaisseau primaire. Il m'a semblé, en plusieurs circonstances, que c'est la discission des éléments du parenchyme ligneux de la région moyenne du faisceau qui permet le passage.

» *Aurantiacées*. — Chez les *Citrus*, Orangers, Mandariniers, Citronniers, la formation de la gomme se montre assez souvent sans qu'on puisse non plus en préciser la cause. Le *Fusarium Limonis* Briosi n'est pas en tout cas la seule. Sur des Orangers venant de l'île de Chio, où j'ai étudié la formation de cette gomme, je n'ai pu découvrir d'autre organisme que de très nombreuses cochenilles.

» Sur les Aurantiacées, comme l'a déjà déclaré Savastano, la gomme prend naissance par un processus identique à celui de la gomme des Amygdalées. L'évolution des îlots de parenchyme est seulement un peu différente; il ne s'y accumule pas de réserves amylacées, et généralement la liquéfaction débute par le bord du massif de parenchyme gommipare, alors que, chez les Amygdalées, c'est généralement au centre qu'elle commence.

» *Khaya Senegalensis*. — On observe bien souvent une formation abondante de gomme sur cette plante à la suite des blessures fréquentes dont elle est le siège. La gomme qui prend naissance ne paraît nullement affecter la santé de l'arbre, d'après M. Dybowski qui m'a communiqué les échantillons.

» M. Mallèvre a bien voulu, il y a quelques années, examiner, sur ma demande, cette gomme au point de vue chimique. Elle est constituée par un mélange d'arabane et de galactane et, comme la plupart des gommes, fournit des cendres riches en chaux. Elle est peu soluble dans l'eau et la partie dissoute contient une oxydase qui bleuit la teinture de gaïac.

» La formation de la gomme dans les tissus est exactement la même que celle des Amygdalées et des Orangers. L'évolution du parenchyme gommipare est identique; néanmoins, là non plus, on n'observe pas d'accumulation de réserves amylacées dans ce parenchyme. »

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur les effondrements de la plaine de Sevran.* Note de M. **Gustave-F. Dollfus**, présentée par M. de Lapparent.

« Le 21 juin dernier, aux environs de Paris, sur la plaine située entre Sevran et Aulnay, près de la ferme de Fontenay, par 56^{m} d'altitude, il s'est produit un effondrement elliptique de 12^{m} sur 15^{m}, avec des parois descendant à pic sur une profondeur de 15^{m} à 17^{m}. Jusqu'à $1^{m},10$ du sol, le trou s'est rempli d'une eau verdâtre et séléniteuse.

» Le phénomène n'est pas rare dans la contrée, où on l'a observé notamment en 1685 et en 1858. Des entonnoirs ayant cette origine, connus dans

le pays sous les noms de *torrents* et de *bouillons*, se voient au Bois Saint-Denis, aux Bois Royaux, entre Bondy et le Petit Groslay, sur la rive droite du canal de l'Ourcq.

» D'après la constitution géologique de la région, il est visible que ces effondrements affectent, avec le limon superficiel, l'épaisseur entière du calcaire dit de *Saint-Ouen*, et atteignent l'assise des sables de Beauchamp. C'est donc à ce niveau qu'il est naturel de chercher la cause du phénomène.

» D'un autre côté, en remontant vers Gressy, la série des effondrements semble jalonner un parcours souterrain, qui continuerait au sud-ouest la direction du ruisseau de l'Arneuse et celle du cours supérieur de la Beuvronne. Cette dernière, descendant des hauteurs de Dammartin, court au sud-ouest jusqu'à Gressy-Souilly, point où elle se coude brusquement à l'est, pour rejoindre la Marne par le défilé de Claye. D'autre part, tandis qu'en amont de Souilly la pente moyenne du thalweg est de 2^m par kilomètre, dans le cours inférieur, au lieu de diminuer, comme c'est la règle, elle atteint $3^m,30$. Mais la Beuvronne supérieure trouverait son prolongement naturel, à l'O.-S.-O., avec une pente kilométrique de $1^m,30$, dans la dépression où a été creusé le canal de l'Ourcq, devant Villeparisis, Vaujours et Livry.

» Ces caractères, et notamment l'excès tout à fait anormal de la pente en aval de Souilly, indiquent que l'ancienne Beuvronne débouchait à Sevran dans la plaine Saint-Denis, et que son cours supérieur a dû être capturé par un petit affluent de la Marne.

» Or, cette ancienne Beuvronne trahit une disposition générale du sol qui portait les eaux à s'écouler vers Sevran. Il est tout naturel que cette disposition se soit traduite, non seulement à la surface, mais en profondeur, et que, par suite du relèvement général des couches vers Dammartin, où se fait sentir le prolongement de l'axe du pays de Bray, un cours d'eau souterrain, engendré par l'absorption des eaux sur l'affleurement des sables bartoniens, ait été amené à suivre la même direction. Près de Sevran, où toutes les assises dessinent un pli synclinal, prolongeant celui qui a été nettement reconnu à Saint-Denis, ce cours souterrain serait établi au niveau même des sables, où il a échappé aux conséquences de la capture de la Beuvronne, et il irait déboucher dans la berge de la Seine vers Saint-Denis.

» En circulant à travers la couche des sables bartoniens, le ruisseau caché délaierait et emporterait peu à peu cette assise essentiellement meuble, de façon à provoquer de temps à autre un effondrement partiel de la nappe calcaire qu'elle supporte. Les puissantes venues d'eaux profondes qu'on observe dans les forages des environs de Saint-Denis trouveraient une explication dans l'existence de cette rivière souterraine; existence qu'il y aurait intérêt à vérifier par quelques travaux, en vue de l'alimentation des communes du nord de Paris, si mal pourvues en eau potable.

» Diverses considérations donnent à penser que la décapitation de la Beuvronne n'a dû avoir lieu qu'à l'époque du pléistocène moyen. Jusque-là, l'importance des érosions, dont la plaine Saint-Denis porte le témoignage, exige l'intervention d'un plus grand volume d'eau. La capture par la brèche de Claye aurait pu être facilitée, lors du pléistocène moyen, par la grande crue à la faveur de laquelle la Marne a réussi un moment à déverser ses alluvions jusqu'à Livry. Après la retraite de la Marne, l'affluent de Claye aurait capturé la haute Beuvronne, et, tandis que la partie occidentale de cette dernière, la plus rapprochée du coude de capture, devenait, sous la forme de l'Arneuse, tributaire de la Marne, il restait, entre l'Arneuse d'une part, la Morée et la Mollette devenues sans force, de l'autre, une région intermédiaire marécageuse. »

PHYSIQUE INDUSTRIELLE. — *Sur une nouvelle méthode physique de recherche et de détermination du mouillage des vins*. Note de M. **Georges Maneuvrier**, présentée par M. E.-H. Amagat.

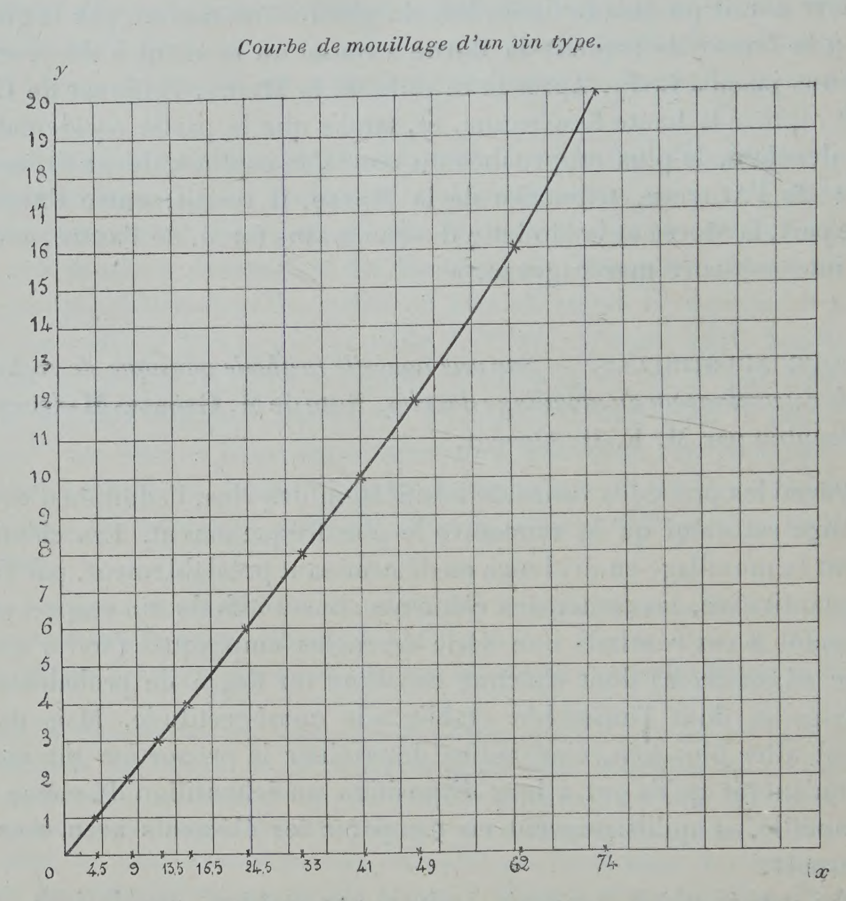
« Parmi les procédés variés de falsification des vins, l'addition d'eau ou *mouillage* est celui qu'on rencontre le plus fréquemment. Les chimistes mettent le mouillage en évidence en déterminant préalablement, par l'analyse quantitative, les principaux éléments constitutifs du vin suspect et en appliquant à ces résultats une série de règles empiriques (telles que la *Somme alcool-acide*) dont chacune constitue un degré de probabilité de mouillage et dont l'ensemble établit une quasi-certitude. Mais ils ne peuvent aller plus loin, c'est-à-dire déterminer la proportion du mouillage, qu'autant qu'ils ont à leur disposition un échantillon du même vin, non mouillé, et qu'ils peuvent en comparer les éléments avec ceux du vin suspect.

» J'ai pensé qu'on pourrait arriver aux mêmes conclusions, plus sûrement et beaucoup plus rapidement, par la considération et l'étude de l'une des propriétés physiques du vin, pourvu que celle-ci fût susceptible d'une mesure précise, et que les variations dues à l'addition d'eau — toutes choses égales d'ailleurs — en fussent aisément appréciables. J'ai trouvé qu'en particulier la *conductibilité électrique*, ou son inverse, la *résistivité*, répondait précisément à ces conditions. On peut établir par l'expérience :

» 1° Qu'un vin quelconque, bien déterminé par sa provenance et par son âge, est doué d'une résistivité électrique caractéristique, qui varie entre des limites restreintes pour les divers échantillons dudit vin ;

» 2° Que la résistivité d'un vin donné augmente nettement et notablement dès qu'on l'additionne d'eau, même en faible proportion, sans toucher, bien entendu, à aucun des autres éléments, car l'addition d'une substance soluble, saline ou acide, ferait varier la résistivité en sens inverse.

Courbe de mouillage d'un vin type.



Ox, Les abscisses donnent, en millimètres, les déplacements d'un curseur, qui correspondent aux résistances de compensation du vin mouillé.

Oy, Les ordonnées donnent en centimètres cubes l'eau ajoutée à un volume donné (24^{cm^3}) du vin pur.

» Cela étant, voici comment on peut établir une méthode physique de recherche, qui me paraît pouvoir prendre place à côté de la méthode chimique.

» Dans le cas où l'on n'a pas d'échantillon du vin type, non mouillé, on déterminera la résistivité du vin suspect. Si elle dépasse nettement les limites fixées par les mesures antérieures (consignées dans des Tableaux numériques) sur les vins de même provenance, on peut en conclure que le vin est mouillé. Et la probabilité de cette conclusion est au moins égale à celle qu'on déduit de l'application des règles empiriques des chimistes.

» Dans le cas, qui est fréquent, où l'on possède un échantillon du vin type, on n'a plus besoin de déterminer la résistivité absolue du vin suspect. On préparera, avec le vin type, un certain nombre de mélanges de vin et d'eau dans des proportions déterminées et croissantes, par exemple $\frac{1}{25}$, $\frac{2}{25}$, $\frac{3}{25}$, ..., jusqu'à $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{2}$. Puis on comparera les résistances de deux colonnes identiques, l'une du vin type non mouillé et l'autre des mélanges successifs. L'opération consiste à équilibrer, dans chaque expérience, par une résistance compensatrice, l'accroissement de résistance de la colonne à vin mouillé par rapport à la colonne à vin sec. En portant ensuite en abscisses les nombres ainsi obtenus (résistances compensatrices) et en ordonnées les fractions de mouillage, on construira une courbe, que j'appelle *courbe de mouillage*. Il suffira ensuite de faire une seule expérience avec le vin suspect, c'est-à-dire « mettre dans » l'appareil de mesure une colonne de ce vin, identique aux colonnes précédentes, et » établir la compensation ». En portant en abscisse sur la courbe le nombre ainsi obtenu, on obtient immédiatement la fraction de mouillage par l'ordonnée qui correspond à cette abscisse.

» Toutes les méthodes connues de mesure de conductibilité des liquides peuvent être utilisées pour ce genre de recherches, pourvu qu'elles soient à la fois commodes et sensibles. La plus précise paraît être la méthode de M. Lippmann, par l'emploi de l'électromètre capillaire et du courant continu. La méthode que Kohlrausch a fondée sur l'emploi des courants alternatifs, du pont de Wheatstone et du téléphone, paraît être plus expéditive et, par suite, plus pratique. C'est par cette méthode (récemment employée avec succès pour d'autres usages par MM. Dongier et Lesage) que j'ai construit les courbes de mouillage dont j'ai donné ci-dessus un spécimen. »

MM. **Hédon** et **Fleig** adressent une nouvelle Note relative à l'influence de la température sur la survie de certains organes séparés du corps et à leur reviviscence dans un liquide nutritif artificiel.

MM. **Foveau de Courmelles** et **P. Barberin** adressent une Note ayant pour titre : « Pouvoir bactéricide comparatif de diverses lumières ».

M. **W. de Fonvielle** adresse une Note « Sur l'explication donnée par Fontenelle de la nature des queues des comètes ».

A 4 heures l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures un quart.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 13 juillet 1903.

(Suite.)

Sur le Mémoire présenté au Congrès international des Sciences historiques, par M. Ernest Lebon. (Extrait des *Memorie della Societa degli Spettroscopisti italiani*, vol. XXXII, année 1903.) Catane; 1 fasc. in-4°. (Hommage de M. E. Lebon.)

Magnetische und meteorologische Beobachtungen an der K. K. Sternwarte zu Prag im Jahre 1902; auf öffentliche Kosten herausgegeb. v. Prof. Dr L. Weinek; 63. Jahrgang. Prague, 1903; 1 fasc. in-4°.

The seven ages of creation; cosmos and the mysteries expounded, by John-M. Russell. San-Francisco, 1902; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Circular of the school of industrial art of the Pennsylvania Museum; twenty-seventh season, 1903-1904. Philadelphie; 1 fasc. in-8°.

The geographical Journal, including the *Proceedings of the Royal geographical Society;* vol. XXII, n° 1. Londres; 1 fasc. in-8°.

The Journal of the Franklin Institute devoted to Science and the mechanic Arts: vol. CLVI, n° 1, july 1903. Philadelphie; 1 fasc. in-8°.

Census of India 1901 :

Vol. VII : *Calcutta, town and suburbs;* parts I, III, IV. 3 vol. in-f°.

Vol. XII : *Hyderabad;* parts I, II. 2 vol. in-f°.

Vol. XVII : *Punjab and nort-west frontier province;* part I. 1 vol. in-f°.